

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 août 2018 (16.08.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/146426 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 9/08 (2006.01) C08J 9/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050312

(22) Date de dépôt international :
08 février 2018 (08.02.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1751046 08 février 2017 (08.02.2017) FR

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

(72) Inventeurs : COCQUET, Clio ; 7, Rue Michel de Saint
Pierre, 27300 Bernay (FR). CHEMINET, Helena ; 27,
rue du Chanoine Porée, 27300 Bernay (FR). FERNAGUT,
François ; 8, Chemin de la garenne, 27120 Le Val David
(FR). DEYRAIL, Yves ; 1 Rue Boris Vian, 27000 Evreux
(FR). PINEAU, Quentin ; 13 rue Camille Claudel, 27000
Evreux (FR).

(74) Mandataire : HERARD, Elise ; Arkema France, 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

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

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

Publiée:

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

(54) Title: NON-CROSSLINKED COPOLYMER FOAM WITH POLYAMIDE BLOCKS AND POLYETHER BLOCKS

(54) Titre : COMPOSITION DE MOUSSE DE COPOLYMÈRE À BLOCS POLYAMIDES ET À BLOCS POLYÉTHERS NON RÉTICULE

(57) Abstract: The present invention relates to a non-crosslinked block copolymer foam composition, characterised in that it is presented in the form of a polymer matrix comprising closed cells containing gas, said matrix including: 90 wt% to 99.9 wt% of said block copolymer, and 0.01 wt% to 10 wt% of metal carbonate, of the total weight of the foam composition. The present invention likewise relates to a foamable composition and to a method for manufacturing said foam, as well as to the use of the foam in the soles of sports shoes, balls, gloves, personal protective equipment, rail pads, motor vehicle parts, construction parts, and the parts of electrical and electronic equipment, audio equipment, acoustic and/or thermal insulation, and vibration-damping parts.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de mousse de copolymère à blocs non réticulé, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une matrice polymère contenant des cellules fermées enfermant du gaz, ladite matrice comportant : - de 90 à 99,9% en poids dudit copolymère à blocs, et - de 0,01% à 10% en poids de carbonate de métal, sur le poids total de la composition de mousse. La présente invention concerne également une composition moussable et un procédé pour fabriquer ladite mousse, ainsi que l'utilisation de la mousse dans 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 et les pièces d'équipement électrique et électronique, l'équipement audio, l'isolation acoustique et/ou thermique, les pièces visant à amortir des vibrations.



WO 2018/146426 A1

COMPOSITION DE MOUSSE DE COPOLYMERE A BLOCS POLYAMIDES ET A BLOCS POLYETHERS NON RETICULE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne une mousse formée à partir d'un copolymère à blocs ainsi qu'un procédé de fabrication de celle-ci.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 Diverses mousses 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, des éléments de protection individuelle en particulier pour la pratique du sport (gilets, pièces intérieure de casques, de coques...), dans le domaine de l'isolation, notamment l'isolation acoustique et/ou thermique.

- 15 De telles applications nécessitent un ensemble de propriétés physiques particulières assurant : légèreté, aptitude au rebond, faible déformation permanente en compression, aptitude à endurer des impacts répétés sans se déformer et aptitude à revenir à la forme initiale.

20 Les documents EP 0405227 et EP 0402883 décrivent des mousses fabriquées à partir de divers polymères et leur utilisation dans des semelles de chaussures.

Le document EP 1650255 décrit des mousses réticulées obtenues à partir de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

25 Les mousses réticulées ont pour inconvénient de présenter des contraintes importantes d'un point de vue du procédé de fabrication : la durée de fabrication est généralement élevée, la fabrication est généralement nécessairement en mode discontinu (batch) uniquement, et des produits chimiques indésirables doivent être manipulés. En outre, des mousses réticulées sont difficilement recyclables après utilisation.

Le document WO 2013/148841 décrit un procédé d'extrusion bicouche à partir de divers polymères, dont les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers.

- 5 Le document WO 2015/052265 décrit un procédé de fabrication de particules thermoplastiques expansées à partir d'un quelconque polymère thermoplastique élastomère.

Par ailleurs, la société Zotefoams commercialise des mousses réticulées fabriquées à partir de copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers,
10 sous le nom ZOTEK®PEBA. Les inconvénients de la réticulation ont été rappelés ci-dessus. De plus, la durabilité des produits est imparfaite.

Il existe également de nombreuses mousses fabriquées à partir de polyuréthane thermoplastique (TPU) ou d'éthylène-acétate de vinyle (EVA). Ces mousses présentent une gamme de température d'utilisation
15 relativement restreinte, ainsi qu'une déformation rémanente en compression aux temps courts qui est relativement faible, et une durabilité imparfaite. Leurs procédés de fabrication sont en outre contraignants.

Il existe donc un besoin de fournir des mousses polymères de faible densité, ayant une ou plusieurs propriétés avantageuses parmi :

- 20 - une capacité élevée à restituer de l'énergie élastique lors de sollicitations sous faible contrainte ;
- une faible déformation rémanente en compression ; et
- une résistance élevée à la fatigue en compression.

Pour obtenir ces propriétés avantageuses, la Demanderesse a
25 développé une mousse de copolymère non réticulé, notamment une mousse de PEBA, caractérisée par :

- une densité inférieure ou égale à 800 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 600 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 500 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 400 kg/m³, de manière plus

particulièrement préférée inférieure ou égale à 300 kg/m³, idéalement inférieure ou égale à 200 kg/m³.

- des tailles de cellules (pores de la mousse) homogènes : la différence entre leurs diamètres internes (tailles de cellule en µm) ne dépassant pas 30%, de préférence ne dépassant pas 20%, de préférence ne dépassant pas 10%,

- des tailles de cellules inférieures à celles obtenues par moussage physique par injection de gaz,

- une surface extérieure des pièces en mousse lisse.

10 La taille des cellules est mesurée en microscopie électronique à balayage (MEB), sur une coupe de la mousse.

Avantageusement, le D50 des cellules de mousse de l'invention est compris dans la gamme de 30 à 130 µm.

Le D50 des cellules d'une mousse correspond à la valeur de la taille de cellule qui divise la population de cellules examinée exactement en deux.

Autrement dit, dans la mousse selon l'invention où le D50 des cellules est inférieur à 130 µm, 50% des cellules ont une taille inférieure à 130 µm. Le D50 peut être mesuré selon la norme ISO 9276 – parties 1 à 6 : « Représentation de données obtenues par analyse granulométrique ». Dans la présente description, on utilise un MEB « Quanta 250 » de la société FEI, et un logiciel (Fraunhofer) pour obtenir la distribution de taille de cellule de la mousse et en déduire le D50.

RESUME DE L'INVENTION

25 L'invention a donc pour objet une mousse de copolymère non réticulé à blocs rigides et blocs souples, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une matrice polymère contenant des pores ou cellules fermées en fermant du gaz, ladite matrice comportant :

- de 90 à 99,9% en poids d'au moins un copolymère à blocs, et

- de 0,01% à 10% en poids de carbonate de métal, de préférence de 0,1 à 5%, de préférence de 0,5 à 5%, de préférence de 0,7 à 5%, en poids de carbonate de métal, mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG) selon la norme Norme ISO 11358 : 2011,

5 sur le poids total de la composition (ou matrice) de mousse.

Avantageusement, ledit gaz comporte au moins un composé choisi parmi : CO₂, H₂O, N₂ et leurs mélanges.

Avantageusement, ledit au moins un copolymère à blocs comprend au moins un bloc choisi parmi : les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polyamide, les blocs polyuréthane, et leurs mélanges.

De préférence, dans la composition selon l'invention :

- les blocs rigides du copolymère ont une masse molaire moyenne en nombre de 200 à 2000 g/mol ;
- les blocs souples du copolymère ont une masse molaire moyenne en nombre de 800 à 2500 g/mol ; et
- le rapport massique des blocs polyamides par rapport aux blocs polyéthers du copolymère est de 0,1 à 2.

Avantageusement, ledit copolymère comprend un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther. De préférence, les blocs polyamides du copolymère sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 10.10, de polyamide 10.12, et leurs mélanges. De préférence, les blocs polyéthers du copolymère sont des blocs de polyéthylène glycol ou de polytétraméthylène glycol.

De manière avantageuse, la composition de mousse selon l'invention présente une densité inférieure ou égale à 800 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 700 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 600 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 500 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 400 kg/m³, de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 300 kg/m³, voire inférieure ou égale à 200 kg/m³.

Avantageusement, la composition de mousse de l'invention contient également de 0,1 à 50% en poids d'un ou plusieurs autres polymères (différent(s) du copolymère à blocs selon l'invention), de préférence choisis parmi les copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate.

La présente invention a également pour objet :

- un article constitué d'une mousse de composition conforme à l'invention ; ou
- 10 - tout élément constitué d'une mousse de composition conforme à la présente invention.

La présente invention a notamment pour objet un article choisi parmi une semelle de chaussure de sport, un ballon, une balle, des gants, un équipement de protection individuel, une semelle (coussin d'amortissement) pour rail, une pièce automobile, une pièce pour poussette, une roue, une poignée, un élément de siège, une pièce de siège-auto pour enfant, une pièce de construction, une pièce d'équipement électrique et/ou électronique, une pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique, une pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, des roues, à roulement doux comme un pneu mais sans besoin d'entretien, et tout article comprenant un mélange de ces articles.

La présente invention a encore pour objet une composition de copolymère à blocs moussable comprenant :

- (a) 90 à 99,5 %, de préférence de 95 à 99%, de préférence de 95 à 98% en poids d'un copolymère à blocs tel que défini selon l'invention ;
- (b) 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 5%, de préférence de 2 à 5%, en poids d'un agent moussant comprenant un sel de métal d'hydrogénocarbonate et au moins un composant choisi parmi :

- un acide polycarboxylique contenant 2 a 10 atomes de carbone et au moins 2 groupes carboxyle,
 - un sel de métal dudit acide,
 - un ester dudit acide polycarboxylique dans lequel au moins l'un des groupes carboxyle a été estérifié avec un alcool contenant 1 a 6 atomes de carbone,
 - et leurs mélanges;
- dans laquelle les pourcentages en poids sont relatifs au poids total de la composition moussable.
- 10 Avantageusement, l'agent moussant comprend un hydrogénocarbonate de métal alcalin et de l'acide citrique ou un sel de celui-ci.
- Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, la composition de copolymère à blocs moussable comprend en outre de 0,5 à 20% en poids sur le poids total de la composition, de capsules
- 15 thermoplastiques renfermant un gaz et qui s'expansent sous l'effet d'une température comprise dans la gamme de 90 à 250°C, lesdites capsules ayant une taille moyenne D50 comprise dans la gamme de 8 à 20 µm avant expansion et une taille moyenne D50 comprise dans la gamme de 30 à 130 µm après expansion dans la mousse.
- 20 De manière avantageuse, la composition de copolymère à blocs moussable selon l'invention, comprend en outre de 10 à 50% en poids d'un agent dessicant comprenant de la zéolite et/ou un oxyde de métal alcalino-terreux.
- La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une mousse selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :
- 25
- la fourniture d'une composition moussable selon l'invention ;
 - le chauffage de ladite composition à une température telle que le polymère est fondu et que l'agent moussant est décomposé, ce qui conduit à du CO₂, de l'H₂O et/ou du N₂, de préférence du CO₂ et de l'H₂O, sous forme de gaz dispersé dans le polymère fondu.

Avantageusement, le procédé selon l'invention comprend en outre, notamment durant l'étape de chauffage, le mélange du copolymère à l'état fondu avec l'agent de moussage chimique, et éventuellement avec un ou des additifs.

5 De manière avantageuse, le procédé selon l'invention comprend une étape d'injection de la composition selon l'invention, c'est-à-dire l'injection du mélange de copolymère et d'agent de moussage chimique, dans un moule, le moussage du mélange (de la composition selon l'invention), à l'issue de son chauffage, étant réalisé(e) :

- 10 - pendant son injection dans le moule (short shot technology),
et/ou
- par l'ouverture du moule (core-back technology).

Selon un mode de réalisation alternatif ou complémentaire du précédent, le procédé selon l'invention comprend l'extrusion de ladite composition moussable, induisant le moussage de ladite composition par décomposition
15 de l'agent moussant, directement en sortie d'extrusion.

Selon encore un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend le chauffage de ladite composition moussable dans un réacteur (procédé « batch »), dans lequel on crée éventuellement une instabilité
20 thermodynamique en saut de pression et/ou de température, qui génère(nt) le moussage de ladite composition.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, au moins 0,1% à 10%, de préférence de 0,1 à 3% en poids (sur le poids total de la composition) d'un agent d'expansion physique est ajouté lors de l'étape de mélange, ledit agent
25 d'expansion physique étant de préférence choisi parmi le diazote, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les hydrochlorocarbures, les hydrofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, et leurs mélanges.

Les agents moussants physiques tels que l'azote moléculaire N₂, le dioxyde de carbone CO₂, se trouvent sous forme de gaz. Ces gaz sont solubles dans la masse fondue de copolymère sous haute pression. En dépressurant le système, la nucléation et la croissance des bulles génèrent une structure
5 cellulaire.

Selon encore un autre mode de réalisation, du CO₂, dans son état supercritique (fluide de composition intermédiaire entre les états gazeux et liquide) est utilisé en combinaison avec la composition selon l'invention. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé n'utilise pas
10 de dispositif d'injection de gaz ; et peut donc être utilisé dans les dispositifs de mise en œuvre existants déjà utilisés pour mettre en forme les copolymères à blocs, sans aucune modification nécessaire.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des mousses polymères de
15 faible densité, ayant une ou plusieurs propriétés avantageuses parmi : une capacité élevée à restituer de l'énergie élastique lors de sollicitations sous faible contrainte ; une faible déformation rémanente en compression ; et une résistance élevée à la fatigue en compression.

De manière avantageuse, ces propriétés sont obtenues sur une large
20 gamme de température, de préférence de -20°C à 50°C, voire de -30°C à 80°C. Cela est accompli grâce à l'utilisation d'un copolymère à blocs non réticulé, de préférence à blocs polyamides et à blocs polyéthers, caractérisé par des gammes particulières de masse molaire, notamment pour les blocs polyamides et les blocs polyéthers, ainsi qu'une gamme particulière de
25 rapport massique entre les blocs, respectivement entre les blocs polyamides et les blocs polyéthers.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

L'invention utilise un copolymère à blocs.

5 Par copolymère à blocs selon l'invention, on entend les polymères thermoplastiques élastomères (TPE), qui comprennent, en alternance, des blocs ou segments dits durs ou rigides (au comportement plutôt thermoplastique) et des blocs ou segments dits souples ou flexibles (au comportement plutôt élastomère). Par exemple, les blocs polyamide sont
10 connus pour être des segments dits rigides à température de fusion (Tf) ou température de transition vitreuse (Tg) plus élevées que la température d'utilisation du polymère, tandis que les blocs polyéther sont des segments dits souples à Tf ou Tg moins élevées que la température d'utilisation dudit polymère.

15 Plus précisément, un bloc est dit « souple » s'il présente une faible température de transition vitreuse (Tg). Par faible température de transition vitreuse, on entend une température de transition vitreuse Tg inférieure à 15 °C, de préférence inférieure à 0°C, avantageusement inférieure à -15°C, encore plus avantageusement à -30°C, éventuellement inférieure à -50°C.

20 Par blocs souples ou mous envisageables dans le copolymère selon l'invention, on entend notamment ceux choisis parmi les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polysiloxane, tels que les blocs polydiméthylsiloxane ou PDMS, les blocs polyoléfine, les blocs polycarbonate, et leurs mélanges. Les blocs souples envisageables sont
25 décrits par exemple dans la demande de brevet français n° : 0950637 page 32 ligne 3 à page 38 ligne 23. A titre d'exemple, les blocs polyéthers sont choisis parmi le poly(éthylène glycol) (PEG), le poly(1,2-propylène glycol) (PPG), le poly(1,3-propylène glycol) (PO3G), le poly(tétraméthylène glycol) (PTMG), et leurs copolymères ou mélanges.

Les blocs rigides peuvent être à base de polyamide, de polyuréthane, de polyester ou d'un mélange de ces polymères. Ces blocs sont notamment décrits dans la demande de brevet français n° : 0856752. Les blocs rigides sont de préférence à base de polyamide. Les blocs polyamide (abrégié PA) peuvent comporter des homopolyamides ou des copolyamides. Les blocs polyamide envisageables dans la composition de l'invention sont notamment ceux définis dans la demande FR0950637 de la page 27 ligne 18 à la page 31 ligne 14.

Avantageusement, ledit au moins un copolymère à blocs comprend au moins un bloc choisi parmi : les blocs polyéther, les blocs polyester, les blocs polyamide, les blocs polyuréthane, et leurs mélanges. A titre d'exemple de copolymère à blocs durs et à blocs souples, on peut citer respectivement (a) les copolymères à blocs polyester et blocs polyéther (appelés aussi COPE ou copolyétheresters), (b) les copolymères à blocs polyuréthane et blocs polyéther (appelés aussi TPU abréviation de polyuréthanes thermoplastiques) et (c) les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther (appelés aussi PEBA selon l'IUPAC, ou encore polyéther-bloc-amide).

De préférence, ledit au moins un copolymère comprend un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther (PEBA).

Les PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides à extrémités réactives avec des blocs polyéthers à extrémités réactives, telle que, entre autres la polycondensation :

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

2) 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 α,ω - dihydroxylées aliphatiques appelés polyétherdiols ;

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

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

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

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

15 A titre d'exemples d'acides dicarboxyliques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, les acides butanedioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, octadécanedicarboxylique et les acides téréphtalique et isophtalique, mais aussi les acides gras dimérisés.

A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, 20 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).

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.

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

Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont des blocs de 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.

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

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 α,ω -aminocarboxyliques ayant Z atomes de carbone et les mélanges équimolaires d'au moins une diamine ayant X1 atomes de carbone et d'au moins un diacide carboxylique ayant Y1 atomes de carbones, (X1, Y1) étant différent de (X, Y),
 - 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.

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

Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides α,ω -aminocarboxyliques ou d'au moins
10 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 α,ω -aminocarboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-
15 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-
20 cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemples de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés. Ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98% ; de préférence ils sont hydrogénés ; il s'agit par exemple des produits commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "CRODA", ou sous la
25 marque EMPOL par la société BASF, ou sous la marque Radiacid par la société OLEON, et des polyoxyalkylènes α,ω -diacides. A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides 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
5 l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

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
10 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
15 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.

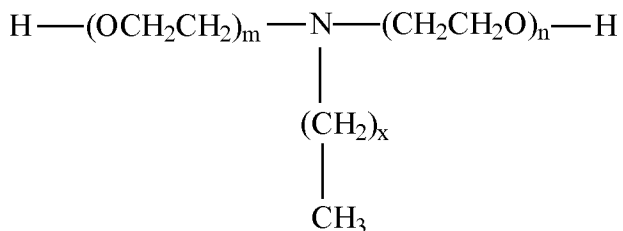
Les notations PA X/Y, PA X/Y/Z, etc. se rapportent à des copolyamides dans lesquels X, Y, Z, etc. représentent des unités homopolyamides telles que décrites ci-dessus.

20 Avantageusement, les blocs polyamides du copolymère utilisé dans l'invention comprennent des blocs de polyamide PA 6, 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 6.9, 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
25 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 11, PA 12, PA 6.10, PA 10.10, PA 10.12, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci.

Les blocs polyéthers sont constitués de motifs d'oxyde d'alkylène. 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 ether 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.

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.

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



dans laquelle m et n sont 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.

Les blocs souples polyéthers peuvent comprendre des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes NH₂, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène α,ω-dihydroxylés aliphatiques appelées polyetherdiols. 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).

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit aminés pour être transformés en polyéthers diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le document FR 2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA de l'invention 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).

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

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 tous les alliages de 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.

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 est de préférence choisi parmi les copolyétheresteramides et les copolyétheramideuréthanes.

Des copolymères PEBA particulièrement préférés dans le cadre de l'invention sont : PA12-PEG, PA6-PEG, PA6/12-PEG, PA11-PEG, PA12-PTMG, PA6-PTMG, PA6/12-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PEG/PPG, PA6-PEG/PPG, PA6/12-PEG/PPG, PA11-PEG/PPG, PA11/PO3G, PA6.10/PO3G et/ou PA10.10/PO3G.

La mousse de l'invention comporte un copolymère à blocs tel que décrit ci-dessus : de préférence un seul tel copolymère est utilisé. Il est toutefois possible d'utiliser un mélange de deux ou plus de deux copolymères à blocs, notamment plusieurs PEBA, tels que décrits ci-dessus.

Selon l'invention, la masse molaire moyenne en nombre des blocs rigides, par exemple polyamide, dans le copolymère, par exemple PEBA, est comprise dans la gamme de 200 à 2000 g/mol ; la masse molaire moyenne en nombre des blocs souples, par exemple polyéther, est comprise dans la gamme de 800 à 2500 g/mol.

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

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

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

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

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

M_{limiteur} = Masse molaire du diacide en excès

En outre, selon l'invention, le rapport massique des blocs rigides (par exemple polyamide dans le cas du PEBA) par rapport aux blocs souples (polyéther dans le cas du PEBA) du copolymère est de 0,1 à 2.

Ce rapport massique peut être calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre des blocs rigides, notamment polyamides, par la masse molaire

moyenne en nombre des blocs souples, notamment polyéthers dans le cas du PEBA.

Selon des modes de réalisation particuliers, ce rapport vaut 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 ;
5 ou de 0,7 à 0,8 ; ou de 0,8 à 0,9 ; ou de 0,9 à 1 ; ou de 1 à 1,1 ; ou de 1,1 à 1,2 ;
ou de 1,2 à 1,3 ; ou de 1,3 à 1,4 ; ou de 1,4 à 1,5 ; ou de 1,5 à 1,6 ; ou de 1,6 à 1,7 ; ou de 1,7 à 1,8 ; ou de 1,8 à 1,9 ; ou de 1,9 à 2.

De préférence, le copolymère utilisé dans l'invention présente une dureté instantanée inférieure ou égale à 40 Shore D, de préférence encore inférieure
10 ou égale à 35 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 868:2003.

Le copolymère à blocs, notamment le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers, est utilisé pour former une mousse, sans étape de réticulation. La mousse selon l'invention est formée en mélangeant le
15 copolymère à l'état fondu avec un agent d'expansion ou de moussage chimique, puis en réalisant une étape de moussage.

Selon un mode de réalisation, la mousse ainsi formée consiste essentiellement, voire consiste, en le copolymère décrit ci-dessus (ou les copolymères, si un mélange de copolymères est utilisé) et les produits de
20 décomposition de l'agent d'expansion ou de moussage chimique, celui-ci se retrouvant dispersé dans la matrice, plutôt que présent dans les cellules de la mousse.

Le copolymère à blocs, notamment à blocs polyamides et à blocs polyéthers, peut être combiné à divers additifs, par exemple des copolymères d'éthylène
25 et acétate de vinyle ou EVA (par exemple ceux commercialisés sous le nom d'Evatane® par Arkema), ou des copolymères d'éthylène et d'acrylate, ou des copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate, par exemple ceux commercialisés sous le nom de Lotryl® par Arkema. Ces additifs peuvent permettre d'ajuster la dureté de la pièce moussée, son aspect et son confort.

Ces additifs peuvent être ajoutés dans une teneur de 0,1 à 50 % en poids, préférentiellement de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre des additifs, tels que des agents nucléants, notamment des charges minérales, telles que le talc. De préférence, leur teneur est de 0,1 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids sur le poids total de la composition selon l'invention.

L'utilisation, dans la composition selon l'invention, d'un agent moussant chimique, peut être couplée à celle d'un agent d'expansion physique. De préférence, il s'agit d'un agent physique tel que par exemple le diazote ou le dioxyde de carbone, ou un hydrocarbure, chlorofluorocarbure, hydrochlorocarbure, hydrofluorocarbure ou hydrochlorofluorocarbure (saturé ou insaturé). Par exemple le butane ou le pentane peuvent être utilisés. Dans ce cas, l'agent d'expansion physique est de préférence mélangé sous forme liquide ou supercritique avec la composition de copolymère moussable puis converti en phase gazeuse lors de l'étape de moussage.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de copolymère moussable selon l'invention est injectée dans un moule, et le moussage de la composition est produit soit pendant son injection dans le moule, soit par l'ouverture du moule. Ces 2 techniques, chacune ou en combinaison, permettent de produire directement des objets moussés tridimensionnels aux géométries complexes.

Il s'agit également d'une technique relativement simple à mettre en œuvre, notamment par rapport à certains procédés de fusion de particules moussées tels que décrits dans l'art antérieur : en effet, le remplissage du moule par des granulés moussés de polymère puis la fusion des particules pour assurer une tenue mécanique des pièces sans détruire la structure de la mousse sont des opérations complexes.

D'autres techniques de moussage utilisables sont notamment le moussage en « batch » et le moussage en extrusion.

La mousse produite selon l'invention présente de préférence une densité de 50 à 800 kg/m³, et de manière plus particulièrement préférée de 100 à 600 kg/m³. Le contrôle de la densité peut être réalisé par une adaptation des paramètres du procédé de fabrication.

Avantageusement, la mousse selon l'invention présente une résilience de rebondissement, selon la norme ISO 8307:2007, supérieure ou égale à 55 %.

Avantageusement, la mousse selon l'invention présente une déformation rémanente en compression, selon la norme ISO 7214:2012, inférieure ou égale à 10 %, et de manière plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 8 %.

De manière avantageuse, cette mousse présente également d'excellentes propriétés de tenue en fatigue et d'amortissement.

La mousse 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.

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...).

La mousse selon l'invention présente des propriétés anti-chocs, anti-vibrations et anti-bruit intéressantes, combinées avec des propriétés haptiques adaptées aux biens d'équipements. Elle peut donc aussi être

utilisée pour la fabrication de semelles (ou coussin d'amortissement) de rails de chemin de fer, ou de diverses pièces dans l'industrie automobile, dans les transports, de pièces pour poussette, telle qu'une roue, une poignée, un élément de siège, une pièce de siège-auto pour enfant, une pièce de construction, dans les équipements électriques et électroniques, dans les 5 équipements audio, dans les équipements pour l'isolation, notamment l'isolation acoustique et/ou thermique, dans la fabrication d'une pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, des roues, à roulement doux comme un pneu mais sans besoin d'entretien, dans la construction ou dans l'industrie manufacturière. 10

Un avantage des objets en mousse selon l'invention est qu'ils peuvent être aisément recyclés, par exemple en les fondant dans une extrudeuse équipée d'une sortie de dégazage (optionnellement après les avoir découpés en morceaux).

15

20

25

Exemples :

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention sans en limiter la portée. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

- 5 Les copolymères PEBA (Pebax® d'Arkema) utilisés dans les compositions des essais (exemples et comparatifs), ont les caractéristiques suivantes résumées dans le tableau ci-dessous :

PEBA N°	A	B
Tf (en °C)	144	159
Tc (en °C)	61	126
Dureté instantanée (en Shore D)	33	54
Dureté à 15 s (en Shore D)	25	50
Nature des blocs PA	PA 12	PA 12
Nature des blocs PE	PTMG	PTMG
Ratio massique blocs PA/blocs PE	0,4	2
M _n blocs PA (en g/mol)	850	2000
M _n blocs PE (en g/mol)	2000	1000

- 10 Les agents chimiques moussant utilisés dans les compositions des essais :
- ACM1 : mélange à base d'acide citrique et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) (produit de la gamme Hydrocerol® de Clariant).
 - ACM2 : mélange à base d'acide citrique et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) et contenant des microsphères (produit de la
- 15 gamme Hydrocerol® de Clariant).

Extrusion de plaques et essais de densité selon la norme ISO 1183, en utilisant la méthode de mesure par « Immersion » :

Exemples	1	2
Composition	PEBA A + 2% ACM 2	PEBA B + 1% ACM1
Densité (kg/m ³)	650	800

5 Des plaques sont extrudées à partir de 2 compositions selon l'invention dans les Exemples 1 et 2. On remarque une très bonne aptitude à la transformation par extrusion pour ces deux compositions. Les plaques de mousse obtenues présentent un aspect de surface régulier, lisse et homogène, des arêtes précises et une répartition homogène des pores ou cellules dans la matrice de la mousse.

On a observé que cette homogénéité à la fois de répartition et de taille des cellules dans la mousse selon l'invention est obtenue :

- par une teneur d'au moins 1%, de préférence d'au moins 2%, en poids d'agent moussant à base de carbonate de métal, utilisée dans la composition moussable selon l'invention,
- et correspondant à une teneur de carbonate de métal restant dans la matrice de la mousse obtenue d'au moins 0,1% en poids, de préférence d'au moins 0,5% en poids, sur le poids total de la composition de mousse, mesurée par ATG selon la norme Norme ISO 11358 : 2011.

20 Les pièces obtenues ont une densité inférieure ou égale à 800 kg/m³.

Injection de plaques et essais de densité selon la norme ISO 1183, en utilisant la méthode de mesure par « Immersion » :

		%ACM	Densité (Kg/m ³)
PEBA B	ACM1	2% Ex3	510
		3% Ex4	450
	ACM2	2% Ex5	550
		4% Ex6	430

La mise en oeuvre d'une composition moussable selon l'invention dans les exemples 3 à 6, par un procédé de d'injection classique permet d'obtenir directement des pièces flexibles en mousse, de bonne définition et de densité
5 inférieure à 600 kg/m³, voire inférieure à 500 kg/m³ sans aucune opération d'injection de gaz.

Dans les pièces flexibles en mousse de l'invention, les tailles de cellules (pores de la mousse) sont homogènes : la différence entre les diamètres
10 internes des pores (ou cellules fermées) ne dépasse pas 30%.

La mousse obtenue dans les exemples 1 à 6 selon l'invention présente une résilience de rebondissement, selon la norme ISO 8307:2007, supérieure à 55
%. En outre, cette mousse présente une déformation rémanente en compression, selon la norme ISO 7214:2012, inférieure à 10 %.

15

La mousse obtenue selon l'invention se caractérise par sa structure contrôlée et uniforme et ses propriétés mécaniques, en particulier de tenue en fatigue et d'amortissement, compatibles avec une utilisation dans le sport, les équipements de protection individuels, l'isolation acoustique et/ou
20 thermique, et la fabrication de pièces visant à amortir des vibrations, notamment liées aux transports.

25

30

35

Revendications

- 5 1- Composition de mousse de copolymère non réticulé à blocs rigides et blocs souples, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une matrice polymère contenant des cellules fermées enfermant du gaz, ladite matrice comportant :
- de 90 à 99,9% en poids d'au moins un copolymère à blocs, et
 - 10 - de 0,01% à 10% en poids de carbonate de métal, sur le poids total de la composition de mousse.
- 2- Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit gaz comporte au moins un composé choisi parmi : CO₂, H₂O, N₂ et leurs
- 15 mélanges.
- 3- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit au moins un copolymère à blocs comprend au moins un bloc choisi parmi : les blocs polyéther, les blocs polyester, les
- 20 blocs polyamide, les blocs polyuréthane, et leurs mélanges.
- 4- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :
- les blocs rigides du copolymère ont une masse molaire moyenne en
 - 25 nombre de 200 à 2000 g/mol ;
 - les blocs souples du copolymère ont une masse molaire moyenne en nombre de 800 à 2500 g/mol ; et
 - le rapport massique des blocs rigides par rapport aux blocs souples du copolymère est de 0,1 à 2.

- 5- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit au moins un copolymère comprend un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther.
- 5 6- Composition de mousse selon la revendication 5, dans laquelle les blocs polyamides du copolymère sont des blocs comprenant au moins un des motifs de polyamide suivants : 11, 12, 6, 6.10, 6.12, 10.10, 10.12, et leurs mélanges.
- 10 7- Composition de mousse selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, dans laquelle les blocs polyéther du copolymère sont des blocs de polyéthylène glycol ou de polytétraméthylène glycol.
- 15 8- Composition de mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui contient également de 0,1 à 50% en poids d'un ou plusieurs additifs, de préférence choisis parmi les copolymères d'éthylène et acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acrylate, et les copolymères d'éthylène et d'alkyl(méth)acrylate, et/ou de 0,1 à 10% en poids d'additifs choisis parmi les agents nucléants, 20 notamment les charges minérales, telles que le talc.
- 9- Article constitué d'une mousse de composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 25 10- Article comprenant au moins un élément constitué d'une mousse de composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

11- Article selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, qui est choisi parmi une semelle de chaussure de sport, un ballon, une balle, des gants, un équipement de protection individuel, une semelle pour rail, une pièce automobile, une pièce pour poussette, une roue, une poignée, un élément de siège, une pièce de siège-auto pour enfant, une pièce de construction, une pièce d'équipement électrique et/ou électronique, une pièce d'équipement audio, d'isolation acoustique et/ou thermique, une pièce visant à amortir des chocs et/ou des vibrations, tels que ceux générés par un moyen de transport, des roues, à roulement doux comme un pneu, et tout article comprenant un mélange de ces articles.

12- Composition de copolymère à blocs moussable comprenant :

- (a) 90 à 99,5 %, de préférence de 95 à 99%, de préférence de 95 à 98% en poids d'un copolymère à blocs tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ;
- (b) 0,5 à 10%, de préférence de 1 à 5%, de préférence de 2 à 5%, en poids d'un agent moussant comprenant un sel de métal d'hydrogénocarbonate et au moins un composant choisi parmi :
 - un acide polycarboxylique contenant 2 à 10 atomes de carbone et au moins 2 groupes carboxyle,
 - un sel de métal dudit acide,
 - un ester dudit acide polycarboxylique dans lequel au moins l'un des groupes carboxyle a été estérifié avec un alcool contenant 1 à 6 atomes de carbone,
 - et leurs mélanges;

dans laquelle les pourcentages en poids sont relatifs au poids total de la composition moussable.

- 13-Composition de copolymère moussable selon la revendication 12, dans laquelle l'agent moussant comprend un hydrogénocarbonate de métal alcalin et de l'acide citrique ou un sel de celui-ci.
- 5 14-Composition de copolymère à blocs moussable selon la revendication 12 ou 13, comprenant en outre de 0,5 à 20% en poids sur le poids total de la composition, de capsules thermoplastiques renfermant un gaz et qui s'expansent sous l'effet d'une température comprise dans la gamme de 90 à 250°C, lesdites capsules ayant une
10 taille moyenne D50 comprise dans la gamme de 8 à 20 µm avant expansion et une taille moyenne D50 comprise dans la gamme de 30 à 130 µm après expansion dans la mousse.
- 15 15-Composition de copolymère à blocs moussable selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, comprenant en outre de 0,1% à 10%, de préférence de 0,1 à 3% en poids sur le poids total de la composition d'au moins un agent d'expansion physique, de préférence choisi parmi le diazote, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les hydrochlorocarbures, les
20 hydrofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, et leurs mélanges.
- 25 16-Composition de copolymère à blocs moussable selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, comprenant en outre de 10 à 50% en poids d'un agent dessicant comprenant de la zéolite et/ou un oxyde de métal alcalino-terreux, sur le poids total de la composition.

- 17-Procédé de fabrication d'une mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant les étapes suivantes :
- la fourniture d'une composition moussable selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 ;
 - 5 - le chauffage de ladite composition à une température telle que le polymère est fondu et que l'agent moussant est décomposé, ce qui conduit à du CO₂, de l'H₂O et/ou du N₂, sous forme de gaz dispersé dans le polymère fondu.
- 10 18-Procédé selon la revendication 17, comprenant l'injection de ladite composition moussable dans un moule, le moussage de ladite composition à l'issue de son chauffage étant réalisé :
- pendant son injection dans le moule,
et/ou
 - 15 - par l'ouverture du moule.
- 19-Procédé selon la revendication 17, comprenant l'extrusion de ladite composition moussable, induisant le moussage de ladite composition par décomposition de l'agent moussant, directement en
- 20 sortie d'extrusion.
- 20-Procédé selon la revendication 17, comprenant le chauffage de ladite composition moussable dans un réacteur (batch), dans lequel on crée éventuellement une instabilité thermodynamique en saut de
- 25 pression et/ou de température, qui génère(nt) le moussage de ladite composition.
- 21-Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, comprenant en outre durant l'étape de chauffage, le mélange du

copolymère à l'état fondu avec l'agent de moussage chimique, et éventuellement avec un ou des additifs.

22- Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, dans lequel au moins un agent d'expansion physique est en outre ajouté à la composition moussable, ledit agent d'expansion physique étant de préférence choisi parmi le diazote, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les hydrochlorocarbures, les hydrofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, et leurs mélanges.

15

23- Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé en ce qu'il n'utilise pas de dispositif d'injection de gaz.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/08 C08J9/32
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/052387 A1 (SEKISUI PLASTICS CO LTD) 7 April 2016 (2016-04-07) example 7b & EP 3 202 835 A1 (SEKISUI PLASTICS [JP]) 9 August 2017 (2017-08-09) paragraphs [0001], [0027], [0036] - [0039], [0064] - [0071], [0085], [0096] example 7b	1-23
X	----- EP 0 405 227 A2 (DU PONT [US]; ASTRO VALCOUR INC [US]) 2 January 1991 (1991-01-02) page 2, line 45 - page 7, line 24 page 8, lines 25-55 examples 1, 4 claims 1, 4-5 -----	1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2018

Date of mailing of the international search report

11/04/2018

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

Authorized officer

Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2018/050312

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2016052387	A1	07-04-2016	CN 106687511 A	17-05-2017
			EP 3202835 A1	09-08-2017
			JP 6081674 B2	15-02-2017
			JP W02016052387 A1	27-04-2017
			KR 20170036090 A	31-03-2017
			TW 201619256 A	01-06-2016
			US 2017283555 A1	05-10-2017
			WO 2016052387 A1	07-04-2016

EP 0405227	A2	02-01-1991	AU 623831 B2	21-05-1992
			BR 9002771 A	20-08-1991
			CA 2018919 A1	15-12-1990
			EP 0405227 A2	02-01-1991
			JP H03128949 A	31-05-1991
			MX 172515 B	17-12-1993
			US 4988740 A	29-01-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050312

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08J9/08 C08J9/32
 ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C08J

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2016/052387 A1 (SEKISUI PLASTICS CO LTD) 7 avril 2016 (2016-04-07) exemple 7b & EP 3 202 835 A1 (SEKISUI PLASTICS [JP]) 9 août 2017 (2017-08-09) alinéas [0001], [0027], [0036] - [0039], [0064] - [0071], [0085], [0096] exemple 7b	1-23
X	----- EP 0 405 227 A2 (DU PONT [US]; ASTRO VALCOUR INC [US]) 2 janvier 1991 (1991-01-02) page 2, ligne 45 - page 7, ligne 24 page 8, lignes 25-55 exemples 1, 4 revendications 1, 4-5 -----	1-23

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 mars 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/04/2018

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

Fonctionnaire autorisé

Mayer, Anne

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050312

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016052387 A1	07-04-2016	CN 106687511 A	17-05-2017
		EP 3202835 A1	09-08-2017
		JP 6081674 B2	15-02-2017
		JP W02016052387 A1	27-04-2017
		KR 20170036090 A	31-03-2017
		TW 201619256 A	01-06-2016
		US 2017283555 A1	05-10-2017
		WO 2016052387 A1	07-04-2016
		-----	-----
EP 0405227 A2	02-01-1991	AU 623831 B2	21-05-1992
		BR 9002771 A	20-08-1991
		CA 2018919 A1	15-12-1990
		EP 0405227 A2	02-01-1991
		JP H03128949 A	31-05-1991
		MX 172515 B	17-12-1993
		US 4988740 A	29-01-1991
		-----	-----