

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 26.10.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.05.24 Bulletin 24/18.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *Arkema France SA — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *Prenveille Thomas, Abgrall Florent et
Testud Blandine.*

⑦③ Titulaire(s) : *Arkema France SA.*

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

⑤④ Mousse de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers à
bouts de chaîne amines.

⑤⑦ L'invention concerne une mousse de polymère com-
prenant au moins un polyuréthane thermoplastique et au
moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyé-
thers comprenant des bouts de chaîne amines.

L'invention concerne également un procédé de prépara-
tion d'une telle mousse ainsi qu'un article comprenant une
telle mousse.

Pas de figure.



Description

Titre de l'invention : Mousse de polyuréthane thermoplastique et de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers à bouts de chaîne amines

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne des mousses polymères, comprenant un polyuréthane thermoplastique et un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers à bouts de chaîne amines, ainsi que des procédés de préparation de celles-ci.

Arrière-plan technique

[0002] 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 intérieures de casques, de coques...).

[0003] De telles applications nécessitent un ensemble de propriétés physiques particulières assurant une aptitude au rebond, une faible déformation permanente en compression et une aptitude à endurer des impacts répétés sans se déformer et à revenir à la forme initiale.

[0004] Le document WO 2022/162048 concerne des particules expansées comprenant un premier élastomère thermoplastique ayant une dureté Shore D de 20 à 90 et un deuxième élastomère thermoplastique. Le premier élastomère thermoplastique est notamment un polyuréthane thermoplastique, un polyétheramide thermoplastique, un copolyester thermoplastique, un polyétherester ou un polyesterester, et le deuxième élastomère thermoplastique est en particulier un polyuréthane thermoplastique, un polyétheramide thermoplastique, un polyétherester ou un polyesterester ou un copolymère styrène-butadiène thermoplastique.

[0005] Il existe un besoin de fournir des mousses polymères possédant une structure cellulaire fine et homogène, ayant une faible densité, une bonne résilience de rebondissement ainsi qu'une souplesse et une résistance à la déchirure améliorées.

Résumé de l'invention

[0006] L'invention concerne en premier lieu une mousse de polymère comprenant :

- au moins un polyuréthane thermoplastique, et
- au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, tels que détectés par dosage potentiométrique dans le métacrésol à l'aide d'une solution d'acide perchlorique à 0,02N.

[0007] Dans des modes de réalisation, au moins une partie du total de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers est lié de manière covalente à une molécule de poly-

uréthane thermoplastique par une fonction urée.

[0008] Dans des modes de réalisation, la concentration en fonction urée, telle que mesurée en RMN ¹³C dans le DMSO D6, est de 0,001 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence encore de 0,003 meq/g à 0,08 meq/g, de préférence encore de 0,005 meq/g à 0,05 meq/g.

[0009] Dans des modes de réalisation, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une concentration en fonction amine NH₂, telle que mesurée par dosage potentiométrique dans le métacrésol à l'aide d'une solution d'acide perchlorique à 0,02N, de 0,002 meq/g à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 à 0,1 meq/g.

[0010] Dans des modes de réalisation, la quantité en blocs polyamides, telle que mesurée en RMN du proton dans un mélange TFA/CDCl₃ (1/4 v/v), est d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 25 % en poids, par rapport au poids total de la mousse.

[0011] Dans des modes de réalisation, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprend au moins 30 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids, de blocs polyamides, par rapport au poids total du copolymère, tel que mesuré en RMN du proton dans un mélange TFA/CDCl₃ (1/4 v/v).

[0012] Dans des modes de réalisation, l'au moins un polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, la teneur en blocs rigides dans le polyuréthane thermoplastique, telle que mesurée en RMN du proton dans le DMSO D6, étant inférieure ou égale à 90 % en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 80 % en poids, plus préférentiellement de 30 à 60 % en poids.

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

- de 5 à 70 % en poids, de préférence de 15 à 60 % en poids, encore plus préférentiellement de 20 à 45% en poids, de l'au moins un polyuréthane thermoplastique, et
- de 30 à 95 % en poids, de préférence de 40 à 85 % en poids, encore plus préférentiellement de 55 à 80% en poids, de l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines.

[0014] Dans des modes de réalisation, l'au moins un polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, dans lequel :

- les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, les blocs polycarbonates et une combinaison de ceux-ci, de préférence les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, et une combinaison de ceux-ci, et sont plus préférentiellement des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol ; et/ou
- les blocs rigides comprennent des motifs issus du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et/ou du 1,6-hexaméthylène diisocyanate et, de préférence, des motifs issus d'au moins un allongeur de chaîne choisi parmi le

1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et/ou le 1,6-hexanediol.

- [0015] Dans des modes de réalisation, les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 10, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 6.13, de polyamide 10.9, de polyamide 10.10, de polyamide 10.12 et/ou de polyamide 12.9, de préférence de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6, de polyamide 6.12, de polyamide 6.13, de polyamide 10.9 et/ou de polyamide 12.9 ; et/ou les blocs polyéthers du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.
- [0016] Dans des modes de réalisation, la mousse présente une densité, telle que mesurée à 23°C selon la norme ISO 1183-1, inférieure ou égale à 800 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 400 kg/m³, plus préférentiellement inférieure ou égale à 300 kg/m³, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 230 kg/m³.
- [0017] Dans des modes de réalisation, la mousse a une dureté Asker C, telle que mesurée à 23°C selon la norme ISO 7619-1, de 20 à 90, de préférence de 25 à 70.
- [0018] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une mousse telle que décrite ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :
- la fourniture d'une composition polymère comprenant l'au moins un polyuréthane thermoplastique et l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines ;
 - le mélange de ladite composition de polymère avec un agent d'expansion ; et
 - le moussage du mélange de composition polymère et d'agent d'expansion.
- [0019] Dans des modes de réalisation, l'agent d'expansion est mélangé avec la composition polymère à l'état fondu, le moussage du mélange étant préférentiellement effectué dans un moule.
- [0020] Dans des modes de réalisation, l'agent d'expansion est un agent d'expansion physique et est mélangé avec la composition polymère sous la forme d'une préforme solide, le moussage du mélange étant préférentiellement effectué dans un autoclave.
- [0021] L'invention concerne également un article constitué d'une mousse telle que décrite ci-dessus ou comprenant au moins un élément constitué d'une mousse telle que décrite ci-dessus, de préférence choisi parmi les semelles de chaussures de sport, les ballons ou balles, les gants, les équipements de protection individuels, les semelles pour rails, les pièces automobiles, les pièces de construction et les pièces d'équipements électriques et électroniques.
- [0022] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement une mousse polymère régulière, homogène, de faible densité, présentant une souplesse améliorée et de bonnes propriétés mécaniques, notamment

une bonne résistance à la déchirure et une bonne résistance à l'abrasion, tout en maintenant une résilience de rebondissement élevée et une déformation rémanente en compression relativement faible.

[0023] Cela est accompli grâce à l'utilisation, pour la formation de la mousse, d'un mélange d'un polyuréthane thermoplastique (TPU) et d'un polyamide (PA) ayant des bouts de chaîne amines (NH_2).

[0024] Selon certains modes de réalisation avantageux, des liaisons covalentes sont formées entre au moins une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et au moins une partie du polyuréthane thermoplastique, et plus particulièrement entre les fonctions amines du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et les fonctions uréthanes du polyuréthane thermoplastique ou les fonctions isocyanates présentes dans les précurseurs du polyuréthane thermoplastique. Cette réaction entre au moins une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et au moins une partie du polyuréthane thermoplastique permet une meilleure compatibilité entre ces polymères. Cela résulte en une amélioration de la moussabilité des alliages ainsi obtenus, et donc une amélioration de la structure (structure cellulaire plus fine et plus homogène, densité plus faible) et des propriétés (en particulier, résilience de rebondissement plus élevée, déformation et rémanente en compression plus faible, souplesse plus élevée) des mousses obtenues à partir de ces alliages.

Description détaillée

[0025] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0026] Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

[0027] Dans le présent texte, les quantités indiquées pour une espèce donnée peuvent s'appliquer à cette espèce selon toutes ses définitions (telles que mentionnées dans le présent texte), y compris les définitions plus restreintes.

[0028] L'invention concerne en premier lieu une mousse comprenant au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et au moins un polyuréthane thermoplastique.

[0029] La présence de bouts de chaîne amines dans le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers peut être détectée par un dosage potentiométrique selon la méthode suivante : un échantillon de matière est dissout dans du métacrésol à 80°C , puis les fonctions NH_2 de cet échantillon sont dosées par potentiométrie par une solution d'acide perchlorique à 0,02N.

[0030] Copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers (PEBA) à bouts de chaîne amines

- [0031] Les PEBA résultent de la polycondensation de blocs polyamides (blocs rigides ou durs) à extrémités réactives avec des blocs polyéthers (blocs souples ou mous) à extrémités réactives, en particulier de la polycondensation de blocs polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines, obtenues par exemple par cyanoéthylation et hydrogénation de blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylées aliphatiques appelés polyétherdiols.
- [0032] 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.
- [0033] On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.
- [0034] Selon un premier type, les blocs polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique, en particulier ceux ayant de 4 à 36 atomes de carbone, de préférence ceux ayant de 4 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone, et d'une diamine aliphatique ou aromatique, en particulier celles ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence celles ayant de 6 à 14 atomes de carbone.
- [0035] 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.
- [0036] A titre d'exemples de diamines, on peut citer la tétraméthylène diamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène diamine, les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane (BMACP), le para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM), l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine (Pip).
- [0037] Avantagusement, 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/ou 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.
- [0038] Selon un deuxième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides α,ω -aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 18 atomes de carbone ou d'une diamine. A titre d'exemples de lactames, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples d'acide α,ω -amino carboxylique, on peut citer les acides aminocaproïque, amino-

7-heptanoïque, amino-10-décanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque.

[0039] Avantageusement, les blocs polyamides du deuxième type sont des blocs de PA 10 (polydécanamide), PA 11 (polyundécanamide), de PA 12 (polydodécanamide) ou de PA 6 (polycaprolactame). Dans la notation PA X, X représente le nombre d'atomes de carbone issus des résidus d'acide aminé ou des résidus de lactame.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] Selon une variante de ce troisième type, les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides α,ω -aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. A titre d'exemples d'acide α,ω -aminocarboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-10-décanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemples de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemples de diacides cycloaliphatiques, on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemples de diacides aliphatiques, on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque,

subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les polyoxyalkylènes α,ω -diacides et les acides gras dimérisés. Ces acides gras dimérisés correspondent au produit de la réaction de dimérisation d'acides gras (contenant généralement 18 atomes de carbone, souvent un mélange d'acide oléique et/ou linoléique) ; ils ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98% ; de préférence ils sont hydrogénés ; il s'agit de préférence d'un mélange comprenant de 0 à 15 % en poids de monoacides en C18, de 60 à 99 % en poids de diacides en C36, et de 0,2 à 35 % en poids de triacides ou polyacides en C54 ou plus ; il s'agit par exemple des produits commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "CRODA", ou sous la marque EMPOL par la société BASF, ou sous la marque Radiacid par la société OLEON. A titre d'exemples de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). A titre d'exemples de diamines cycloaliphatiques, on peut citer les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM) et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et le para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

[0044] A titre d'exemples de blocs polyamides du troisième type, on peut citer les suivants :

- le PA 6.6/6, où 6.6 désigne des motifs hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique et 6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame ;
- le PA 6.6/6.10/11/12, où 6.6 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique, 6.10 désigne l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide sébacique, 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide aminoundécanoïque et 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame.

[0045] 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.

[0046] Avantageusement, les blocs polyamides du copolymère utilisé dans l'invention comprennent (ou consistent en) des blocs de polyamide PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 5.4, PA 5.9, PA 5.10, PA 5.12, PA 5.13, PA 5.14, PA 5.16, PA 5.18, PA 5.36, PA 6.4, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 6.14, PA 6.16, PA 6.18, PA 6.36, PA 10.4, PA 10.9, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.13, PA 10.14, PA 10.16, PA 10.18, PA 10.36, PA 10.T, PA 12.4, PA 12.9, PA 12.10, PA 12.12, PA 12.13, PA 12.14, PA 12.16, PA 12.18, PA 12.36, PA 12.T, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci ; et de préférence comprennent, ou consistent en, des blocs de polyamide PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 10.9, PA 10.10, PA 10.12, , PA 12.9, ou des

mélanges ou copolymères de ceux-ci, plus préférentiellement des blocs de polyamide PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.13, PA 10.9, PA 12.9, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci, encore plus préférentiellement des blocs de polyamide PA 6, PA 11, PA 12, PA 6.12, PA 6.13, PA 10.9, PA 12.9, ou des mélanges ou copolymères de ceux-ci.

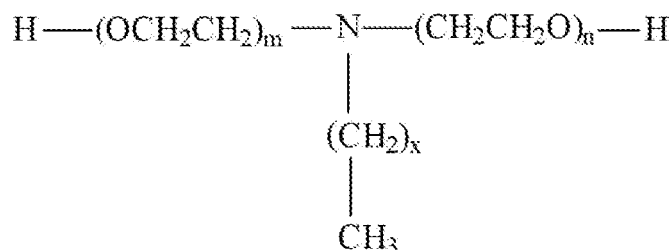
[0047] Les blocs polyéthers sont constitués de motifs d'oxyde d'alkylène.

[0048] Les blocs polyéthers peuvent notamment être des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde d'éthylène, et/ou des blocs PPG (propylène glycol) c'est à dire constitués de motifs oxyde de propylène, et/ou des blocs PO3G (polytriméthylène glycol) c'est-à-dire constitués de motifs polytriméthylène éther de glycol, et/ou des blocs PTMG c'est à dire constitués de motifs tetraméthylène de glycol appelés aussi polytétrahydrofurane. De préférence, les blocs polyéthers du PEBA sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane. Les copolymères PEBA peuvent comprendre dans leur chaîne plusieurs types de polyéthers, les copolyéthers pouvant être à blocs ou statistiques.

[0049] 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.

[0050] 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 :

[0051] [Chem.1]



[0052] 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.

[0053] Les blocs souples polyéthers du PEBA comprennent des blocs polyoxyalkylènes à bouts de chaînes NH₂, de tels blocs pouvant être obtenus par cyanoacétylation de blocs polyoxyalkylène α,ω-dihydroxylés aliphatiques appelés polyétherdiols. 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).

- [0054] Les blocs polyétherdiols sont ainsi aminés pour être transformés en polyéthers diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA ayant des liaisons amides entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le document EP 1482011. Les blocs polyéthers peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour préparer les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape). Des polyétherdiols à bouts de chaînes OH peuvent être présents avec les polyétherdiols aminés lors de leur condensation avec les blocs polyamides. Ces polyétherdiols à bouts de chaînes OH peuvent être condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, formant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE (les produits obtenus étant des polyétheresteramides).
- [0055] De préférence, pour la préparation des PEBA, des blocs polyétherdiols sont copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques.
- [0056] La méthode générale de préparation en deux étapes des copolymères PEBA ayant des liaisons esters entre les blocs PA et les blocs PE est connue et est décrite, par exemple, dans le document FR 2846332. La méthode générale de préparation des copolymères PEBA ayant des liaisons amides entre les blocs PA et les blocs PE est connue et décrite, par exemple dans le document EP 1482011. Les blocs polyéthers peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour préparer les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique (procédé en une étape).
- [0057] Bien entendu, la désignation PEBA dans la présente description de l'invention se rapporte aussi bien aux PEBAX® commercialisés par Arkema, aux Vestamid® commercialisés par Evonik®, aux Grilamid® commercialisés par EMS, qu'aux Pelestat® type PEBA commercialisés par Sanyo ou à tout autre PEBA d'autres fournisseurs.
- [0058] Les PEBA utilisables dans l'invention incluent les copolymères comprenant un seul bloc polyamide et un seul bloc polyéther, mais également les copolymères comprenant trois, quatre (voire plus) blocs différents choisis parmi ceux décrits dans la présente description, dès lors que ces blocs comportent au moins un bloc polyamide et un bloc polyéther. En outre, les PEBA utilisables dans l'invention incluent les copolymères comprenant, outre des blocs polyamides et polyéthers, un ou plusieurs blocs d'une autre nature, en particulier choisis dans le groupe constitué des blocs polyesters, des blocs polysiloxanes, tels que les blocs polydiméthylsiloxanes (ou PDMS), des blocs polyoléfines, des blocs polycarbonates, et des mélanges de ceux-ci, de préférence choisis dans le groupe constitué des blocs polyesters, des blocs polysiloxanes, et des mélanges de ceux-ci.
- [0059] Par exemple, le copolymère peut être un copolymère segmenté à blocs comprenant

trois types de blocs différents (ou « tribloc »), qui résulte de la condensation de plusieurs des blocs décrits ci-dessus. Ledit tribloc peut par exemple être un copolymère comprenant un bloc polyamide, un bloc polyester et un bloc polyéther ou un copolymère comprenant un bloc polyamide et deux blocs polyéthers différents, par exemple un bloc de PEG et un bloc de PTMG.

[0060] Des copolymères PEBA particulièrement préférés dans le cadre de l'invention sont les copolymères comportant des blocs : PA 10 et PEG ; PA 10 et PTMG ; PA 11 et PEG ; PA 11 et PTMG ; PA 12 et PEG ; PA 12 et PTMG ; PA 6.10 et PEG ; PA 6.10 et PTMG ; PA 6 et PEG ; PA 6 et PTMG ; PA 6.12 et PEG ; PA 6.12 et PTMG.

[0061] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de préférence de 400 à 20000 g/mol, plus préférentiellement de 500 à 10000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides dans le copolymère PEBA vaut de 400 à 500 g/mol, ou 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 9000 g/mol, ou de 9000 à 10000 g/mol, ou de 10000 à 11000 g/mol, ou de 11000 à 12000 g/mol, ou de 12000 à 13000 g/mol, ou de 13000 à 14000 g/mol, ou de 14000 à 15000 g/mol, ou de 15000 à 16000 g/mol, ou de 16000 à 17000 g/mol, ou de 17000 à 18000 g/mol, ou de 18000 à 19000 g/mol, ou de 19000 à 20000 g/mol.

[0062] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de préférence de 100 à 6000 g/mol, plus préférentiellement de 200 à 3000 g/mol. Dans des modes de réalisations, la masse molaire moyenne en nombre des blocs polyéthers vaut de 100 à 200 g/mol, ou de 200 à 500 g/mol, ou de 500 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 4500 g/mol, ou de 4500 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 5500 g/mol, ou de 5500 à 6000 g/mol.

[0063] La masse molaire moyenne en nombre est fixée par la teneur en limiteur de chaîne. Elle peut être calculée selon la relation :

$$[0064] \quad M_n = n_{\text{monomère}} \times MW_{\text{motif de répétition}} / n_{\text{limiteur de chaîne}} + MW_{\text{limiteur de chaîne}}$$

[0065] Dans cette formule, $n_{\text{monomère}}$ représente le nombre de moles de monomère, $n_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente le nombre de moles de limiteur diacide en excès, $MW_{\text{motif de répétition}}$ représente la masse molaire du motif de répétition, et $MW_{\text{limiteur de chaîne}}$ représente la masse molaire du diacide en excès.

[0066] La masse molaire moyenne en nombre des blocs polyamides et des blocs polyéthers peut être mesurée avant la copolymérisation des blocs par chromatographie par perméation de gel (GPC).

[0067] Avantageusement, la quantité de blocs polyamides dans le PEBA est d'au moins 10 % en poids et de préférence d'au moins 20 % en poids (par rapport au poids total du PEBA). De manière encore plus avantageuse, la quantité de blocs polyamides dans le PEBA est d'au moins 30 % en poids, plus préférentiellement d'au moins 40 % en poids, encore plus préférentiellement d'au moins 50 % en poids. La quantité de blocs polyamides dans le PEBA peut valoir de 10 à 95 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 5 à 90 % en poids), de préférence de 30 à 90 en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 10 à 70 % en poids), de préférence encore de 40 à 85 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 15 à 60 % en poids). Plus particulièrement, la quantité de blocs polyamides dans le PEBA peut valoir de 10 à 30 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 70 à 90 % en poids), ou de 30 à 40 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 60 à 70 % en poids), ou de 40 à 50 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 50 à 60 % en poids), ou de 50 à 60 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 40 à 50 % en poids), ou de 60 à 70 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 30 à 40 % en poids), ou de 70 à 80 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 20 à 30 % en poids), ou de 80 à 95 % en poids (la quantité de blocs polyéthers valant de préférence de 5 à 20 % en poids). La quantité en blocs polyamides dans le PEBA peut être déterminée en RMN du proton (^1H) dans un mélange TFA/ CDCl_3 (1/4 v/v), de préférence à l'aide d'un spectromètre Bruker AM 500, selon le protocole décrit dans l'article « Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) - II. Characterization and properties of the multiblock copolymers », Maréchal *et al.*, *Polymer*, Volume 41, 2000, 3561–3580 (l'attribution des signaux étant réalisée en utilisant la figure 5 dudit article). Ces quantités permettent d'obtenir une mousse ayant une plus faible densité, une plus grande souplesse et une meilleure résilience de rebondissement.

[0068] Avantageusement, le PEBA a une concentration en fonction NH_2 de 0,01 meq/g à 1 meq/g, de préférence de 0,02 meq/g à 0,4 meq/g. Le PEBA peut avoir une concentration en fonction NH_2 de 0,01 à 0,015 meq/g, ou de 0,015 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,025 meq/g, ou de 0,025 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,035 meq/g, ou de 0,035 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,045 meq/g, ou de 0,045 à 0,05 meq/g, ou de 0,05 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,07 meq/g, ou de 0,07 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,09 meq/g, ou de 0,09 à 0,1 meq/g, ou de 0,1 à 0,2 meq/g, ou de 0,2 à 0,3 meq/g, ou de 0,3 à 0,4 meq/g, ou de 0,4 à 0,5 meq/g, ou de 0,5 à 0,6 meq/g, ou de 0,6 à 0,7 meq/g, ou de 0,7 à 0,8 meq/g, ou de 0,8 à 0,9 meq/g, ou de 0,9 à 1 meq/g. La concentration en fonction NH_2 peut être mesurée à l'aide d'un dosage potentiométrique selon la méthode suivante : un échantillon de mousse est dissout dans du métacrésol à 80°C, puis les fonctions NH_2 de

cet échantillon sont dosées par potentiométrie par une solution d'acide perchlorique à 0,02N..

[0069] Le PEBA peut avoir une concentration en fonction COOH de 0,002 meq/g à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence encore de 0,01 meq/g à 0,08 meq/g. En particulier, le PEBA peut avoir une concentration en fonction COOH de 0,002 à 0,005 meq/g, ou de 0,005 à 0,01 meq/g, ou de 0,01 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,05 meq/g, ou de 0,05 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,07 meq/g, ou de 0,07 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,09 meq/g, ou de 0,09 à 0,1 meq/g, ou de 0,1 à 0,15 meq/g, ou de 0,15 à 0,2 meq/g. La concentration en fonction COOH peut être déterminée par analyse potentiométrique selon la méthode suivante : un échantillon de matière est dissout dans de l'alcool benzylique, puis les fonctions COOH de cet échantillon sont dosées par potentiométrie par une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 0,02N.

[0070] Le PEBA peut aussi comprendre des bouts de chaîne hydroxyles (OH) (provenant par exemple de la condensation de polyétherdiols à bouts de chaînes OH avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques). En particulier, le PEBA peut avoir une concentration en fonction OH (c'est-à-dire en bouts de chaîne hydroxyles) de 0,002 à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 à 0,05 meq/g. La concentration en fonction OH peut être déterminée en RMN du proton (^1H) dans un mélange TFA/ CDCl_3 (1/4 v/v), de préférence à l'aide d'un spectromètre Bruker AM 500, selon le protocole décrit dans l'article « Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) - II. Characterization and properties of the multiblock copolymers », Maréchal *et al.*, *Polymer*, Volume 41, 2000, 3561–3580 (l'attribution des signaux étant réalisée en utilisant la figure 5 dudit article).

[0071] De manière avantageuse, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une dureté Shore D supérieure ou égale à 30. De préférence, le copolymère utilisé dans l'invention présente une dureté instantanée de 65 Shore A à 80 Shore D, de préférence encore de 75 Shore A à 65 Shore D, plus préférentiellement de 80 Shore A à 55 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.

Polyuréthane thermoplastique (TPU)

[0072] Le polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples.

[0073] De manière générale, dans le présent texte, on entend par « *bloc rigide* » un bloc qui présente un point de fusion supérieur à 50°C. La présence d'un point de fusion peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, selon la norme ISO 11357-3 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3. Par « *bloc souple* », on entend un bloc possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 0°C. La température de transition vitreuse peut être déterminée par calorimétrie

différentielle à balayage, selon la norme ISO 11357-2 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 2.

- [0074] Les polyuréthanes thermoplastiques résultent de la réaction d'au moins un polyisocyanate avec au moins un composé réactif avec l'isocyanate, de préférence ayant deux groupes fonctionnels réactifs avec l'isocyanate, plus préférentiellement un polyol, et avec un allongeur de chaîne, optionnellement en présence d'un catalyseur. Les blocs rigides du TPU sont des blocs constitués de motifs issus de polyisocyanates et d'allongeurs de chaîne tandis que les blocs souples comprennent majoritairement des motifs issus des composés réactifs avec l'isocyanate ayant une masse molaire comprise entre 0,5 et 100 kg/mol, préférentiellement des polyols.
- [0075] Le polyisocyanate peut être aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique et/ou aromatique. De préférence, le polyisocyanate est aliphatique, ou aromatique. De manière plus avantageuse, le polyisocyanate est aliphatique. De manière préférée, le polyisocyanate est un diisocyanate.
- [0076] De manière avantageuse, le polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué des tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta- et/ou octaméthylène diisocyanate, du 2-méthyl-pentaméthylène 1,5-diisocyanate, du 2-éthyl-butylène-1,4-diisocyanate, du 1,5-pentaméthylène diisocyanate, du 1,4-butylène-diisocyanate, du 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl-cyclohexane (isophorone diisocyanate, IPDI), du 1,4-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane, du 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (HXDI), du 2,4-paraphénylène diisocyanate (PPDI), du 2,4-tétraméthylène xylène diisocyanate (TMXDI), des 4,4'-, 2,4'- et/ou 2,2'-dicyclohexylméthane diisocyanate (H12 MDI), du 1,4-cyclohexane diisocyanate, des 1-méthyl-2,4- et/ou 1-méthyl-2,6-cyclohexane diisocyanate, des 2,2'-, 2,4'- et/ou 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI), du 1,5-naphthylène diisocyanate (NDI), des 2,4- et/ou 2,6-toluène diisocyanate (TDI), du diphénylméthane diisocyanate, du 3,3'-diméthyl-diphényl diisocyanate, du 1,2-diphényléthane diisocyanate, du phénylène diisocyanate, du méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) et des mélanges de ceux-ci.
- [0077] De manière plus préférée, le polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué des diphénylméthane diisocyanates (MDI), des toluène diisocyanates (TDI), du pentaméthylène diisocyanate (PDI), de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), du méthylène bis (4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) et des mélanges de ceux-ci.
- [0078] De manière encore plus préférée, le polyisocyanate est le 4,4'-MDI (4,4'-diphénylméthane diisocyanate), le 1,6-HDI (1,6-hexaméthylène diisocyanate) ou un mélange de ceux-ci. De manière encore plus avantageuse, le polyisocyanate est le 1,6-HDI.
- [0079] Le ou les composés réactifs avec l'isocyanate ont de préférence une fonctionnalité

moyenne entre 1,8 et 3, de préférence encore entre 1,8 et 2,6, plus préférentiellement entre 1,8 et 2,2. La fonctionnalité moyenne du ou des composés réactifs avec l'isocyanate correspond au nombre de fonctions réactives avec l'isocyanate des molécules, calculé théoriquement pour une molécule à partir d'une quantité de composés. De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate a, selon une moyenne statistique, un nombre d'hydrogène actif Zerewitinoff dans les gammes ci-dessus.

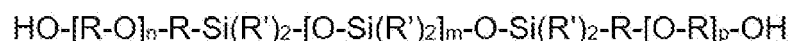
- [0080] De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate (de préférence un polyol) a une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 100000 g/mol. Le composé réactif avec l'isocyanate peut avoir une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 8000 g/mol, de préférence encore de 700 à 6000 g/mol, plus particulièrement de 800 à 4000 g/mol. Dans des modes de réalisation, le composé réactif avec l'isocyanate a une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 600 g/mol, ou de 600 à 700 g/mol, ou de 700 à 800 g/mol, ou de 800 à 1000 g/mol, ou de 1000 à 1500 g/mol, ou de 1500 à 2000 g/mol, ou de 2000 à 2500 g/mol, ou de 2500 à 3000 g/mol, ou de 3000 à 3500 g/mol, ou de 3500 à 4000 g/mol, ou de 4000 à 5000 g/mol, ou de 5000 à 6000 g/mol, ou de 6000 à 7000 g/mol, ou de 7000 à 8000 g/mol, ou de 8000 à 10000 g/mol, ou de 10000 à 15000 g/mol, ou de 15000 à 20000 g/mol, ou de 20000 à 30000 g/mol, ou de 30000 à 40000 g/mol, ou de 40000 à 50000 g/mol, ou de 50000 à 60000 g/mol, ou de 60000 à 70000 g/mol, ou de 70000 à 80000 g/mol, ou de 80000 à 100000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1 :2012.
- [0081] De manière avantageuse, le composé réactif avec l'isocyanate a au moins un groupe réactif choisi parmi le groupe hydroxyle, le groupe amine, le groupe thiol et le groupe acide carboxylique. De préférence, le composé réactif avec l'isocyanate a au moins un groupe réactif hydroxyle, plus préférentiellement plusieurs groupes hydroxyles. Ainsi, de manière particulièrement avantageuse, le composé réactif avec l'isocyanate comprend ou consiste en un polyol.
- [0082] De préférence, le polyol est choisi dans le groupe constitué des polyesters polyols, des polyéthers polyols, des polycarbonates diols, des polysiloxanes diols, des polyalkylènes diols et des mélanges de ceux-ci. De manière plus préférée, le polyol est un polyéther polyol, un polyester polyol et/ou un polycarbonate diol, de sorte que les blocs souples du polyuréthane thermoplastique sont des blocs polyéthers, des blocs polyesters et/ou des blocs polycarbonates, respectivement. De préférence encore, les blocs souples du polyuréthane thermoplastique sont des blocs polyéthers et/ou des blocs polyesters (le polyol étant un polyéther polyol et/ou un polyester polyol).
- [0083] En tant que polyester polyol, on peut citer les polyols polycaprolactones et/ou les copolyesters à base d'un ou plusieurs acides carboxyliques choisis parmi l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide pentanedioïque et/ou l'acide sébacique et d'un ou

plusieurs alcools choisis parmi le 1,2-éthanediol, le 1,3- propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et/ou le polytétrahydrofurane. Plus particulièrement, le copolyester peut être à base d'acide adipique et d'un mélange de 1,2-éthanediol et de 1,4-butanediol, ou le copolyester peut être à base d'acide adipique, d'acide succinique, d'acide pentanedioïque, d'acide sébacique ou de mélanges de ceux-ci, et de polytétrahydrofurane (tétraméthylène de glycol), ou le copolyester peut être un mélange de ces copolyesters.

[0084] En tant que polyéther polyol, on utilise de préférence des polyétherdiols (c'est-à-dire des blocs polyoxyalkylène α,ω -dihydroxylés aliphatiques). De préférence, le polyéther polyol est un polyétherdiol à base d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, et/ou d'oxyde de butylène, un copolymère à blocs à base d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, un polyéthylène glycol, un polypropylène glycol, un polybutylène glycol, un polytétrahydrofurane, un polybutane diol ou un mélange de ceux-ci. Le polyéther polyol est de préférence un polytétrahydrofurane (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polytétrahydrofurane) et/ou un polypropylène glycol (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polypropylène glycol) et/ou un polyéthylène glycol (des blocs souples du polyuréthane thermoplastique étant donc des blocs de polyéthylène glycol), de préférence un polytétrahydrofurane ayant une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 15000 g/mol, de préférence de 1000 à 3000 g/mol. Le polyéther polyol peut être un polyétherdiol qui est le produit de réaction de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène ; le rapport molaire de l'oxyde d'éthylène par rapport à l'oxyde de propylène est de préférence de 0,01 à 100, plus préférentiellement de 0,1 à 9, plus préférentiellement de 0,25 à 4, plus préférentiellement de 0,4 à 2,5, plus préférentiellement de 0,6 à 1,5 et il est plus préférentiellement de 1.

[0085] Les polysiloxanes diols utilisables dans l'invention ont de préférence une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 15000 g/mol, de préférence de 1000 à 3000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1:2012. De manière avantageuse, le polysiloxane diol est un polysiloxane de formule (I) :

[0086] [Chem.2]



(I)

[0087] dans laquelle R est de préférence un alkylène en C_2 - C_4 , R' est de préférence un alkyle en C_1 - C_4 et chacun de n, m et p représente indépendamment un entier de préférence compris entre 0 et 50, m valant plus préférentiellement de 1 à 50, encore plus préférentiellement de 2 à 50. De préférence, le polysiloxane a la formule (II) suivante :

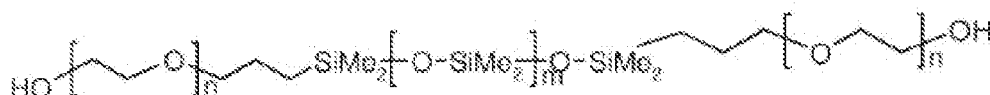
[0088] [Chem.3]



(II)

[0089] dans laquelle Me est un groupe méthyle,
ou la formule (III) suivante :

[0090] [Chem.4]



(III)

[0091] Les polyalkylène diols utilisables dans l'invention sont de préférence à base de butadiène.

[0092] Les polycarbonates diols utilisables dans l'invention sont de préférence des polycarbonates diols aliphatiques. Le polycarbonate diol est de préférence à base d'alcanediol. De préférence, il est strictement bifonctionnel. Les polycarbonates diols préférés sont ceux à base de butanediol, pentanediol et/ou d'hexanediol, en particulier le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 3-méthylpentane-(1,5)-diol, ou de mélanges de ceux-ci, plus préférentiellement à base de 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, ou de mélanges de ceux-ci. En particulier, le polycarbonate diol peut être un polycarbonate diol à base de butanediol et d'hexanediol, ou à base de pentanediol et d'hexanediol, ou à base d'hexanediol, ou peut être un mélange de deux ou plus de ces polycarbonates diols. Le polycarbonate diol a avantageusement une masse molaire moyenne en nombre de 500 à 4000 g/mol, de préférence de 650 à 3500 g/mol, plus préférentiellement de 800 à 3000 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1:2012.

[0093] Un ou plusieurs polyols peuvent être utilisés en tant que composé réactif avec l'isocyanate.

[0094] De manière particulièrement préférée, les blocs souples du TPU sont des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol.

[0095] Un allongeur de chaîne est utilisé pour la préparation du polyuréthane thermoplastique, en plus de l'isocyanate et du composé réactif avec l'isocyanate.

[0096] L'allongeur de chaîne peut être aliphatique, araliphatique, aromatique et/ou cycloaliphatique. Il a avantageusement une masse molaire moyenne en nombre de 50 à 499 g/mol. La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par GPC, de préférence selon la norme ISO 16014-1:2012. L'allongeur de chaîne a de préférence

deux groupes réactifs avec l'isocyanate (également appelés « *groupes fonctionnels* »). On peut utiliser un seul allongeur de chaîne ou un mélange d'au moins deux allongeurs de chaîne.

- [0097] L'allongeur de chaîne est de préférence bifonctionnel. Des exemples d'allongeurs de chaînes sont les diamines et les alcanediols ayant de 2 à 10 atomes de carbone. En particulier, l'allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du 1,2-éthylène glycol, du 1,2-propanediol, du 1,3-propanediol, du 1,4-butanediol, du 2,3-butanediol, du 1,5-pentanediol, du 1,6-hexanediol, du diéthylène glycol, du dipropylène glycol, du 1,4-cyclohexanediol, du 1,4-diméthanol cyclohexane, du néopentylglycol, de l'hydroquinone bis (beta-hydroxyéthyl) éther (HQEE), des di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- and/or déca-alkylène glycol, de leur oligomères respectifs, du polypropylène glycol et des mélanges de ceux-ci. Plus préférentiellement, l'allongeur de chaîne est choisi dans le groupe constitué du 1,2-éthylène glycol, du 1,3-propanediol, du 1,4-butanediol, du 1,5-pentanediol, du 1,6-hexanediol, et des mélanges de ceux-ci, et de manière plus préférée il est choisi parmi le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et/ou le 1,6-hexanediol. Encore plus préférentiellement, l'allongeur de chaîne est un mélange de 1,4-butanediol et de 1,6-hexanediol, plus préférentiellement dans un ratio molaire de 6:1 à 10:1.
- [0098] Avantageusement, un catalyseur est utilisé pour synthétiser le polyuréthane thermoplastique. Le catalyseur permet d'accélérer la réaction entre les groupes NCO du polyisocyanate et le composé réactif avec l'isocyanate (de préférence avec les groupes hydroxyles du composé réactif avec l'isocyanate) et avec l'allongeur de chaîne.
- [0099] Le catalyseur est de préférence une amine tertiaire, plus préférentiellement choisie parmi la triéthylamine, la diméthylcyclohexylamine, la N-méthylmorpholine, la N,N'-diméthylpipérazine, le 2-(diméthylaminoéthoxy)-éthanol et/ou le diazabicyclo-(2,2,2)-octane. Alternativement, ou additionnellement, le catalyseur est un composé métallique organique tel qu'un ester acide de titane, un composé de fer, de préférence l'acétylacétonate ferrique, un composé d'étain, de préférence ceux d'acides carboxyliques, plus préférentiellement le diacétate d'étain, le dioctoate d'étain, le dilaurate d'étain ou les sels d'étain dialkyle, de préférence le diacétate de dibutylétain et/ou le dilaurate de dibutylétain, un sel d'acide carboxylique de bismuth, de préférence le décanoate de bismuth, ou un mélange de ceux-ci.
- [0100] De manière plus préférée, le catalyseur est choisi dans le groupe constitué du dioctoate d'étain, du décanoate de bismuth, des esters acides de titane et des mélanges de ceux-ci. De préférence encore, le catalyseur est le dioctoate d'étain.
- [0101] Lors de la préparation du polyuréthane thermoplastique, les rapports molaires du composé réactif avec l'isocyanate et de l'allongeur de chaîne peuvent être variés pour ajuster la dureté et l'indice de fluidité du TPU. En effet, lorsque la proportion

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

[0102] De manière avantageuse, pour préparer le TPU, le polyisocyanate, le composé réactif avec l'isocyanate et l'allongeur de chaîne sont mis en réaction, de préférence en présence d'un catalyseur, en des quantités telles que le ratio en équivalent des groupes NCO du polyisocyanate par rapport à la somme des groupes hydroxyles du composé réactif avec l'isocyanate et de l'allongeur de chaîne est de 0,95:1 à 1,10:1, de préférence de 0,98:1 à 1,08:1, de préférence encore de 1:1 à 1,05:1. Le catalyseur est avantageusement présent en une quantité de 0,0001 à 0,1 parts en poids par 100 parts en poids des réactifs de synthèse du TPU.

[0103] Le TPU a de préférence une masse molaire moyenne en poids supérieure ou égale à 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 40000 g/mol et plus préférentiellement supérieure ou égale à 60000 g/mol. De préférence, la masse molaire moyenne en poids du TPU est inférieure ou égale à 80000 g/mol. Dans des modes de réalisation, la masse molaire moyenne en poids du TPU vaut de 10000 à 25000 g/mol, ou de 25000 à 40000 g/mol, ou de 40000 à 50000 g/mol, ou de 50000 à 60000 g/mol, ou de 60000 à 70000 g/mol, ou de 70000 à 80000 g/mol. Les masses molaires moyennes en poids peuvent être déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC).

[0104] La teneur en blocs rigides dans le TPU est de préférence inférieure ou égale à 90 % en poids et de préférence encore inférieure ou égale à 80 % en poids (par rapport au moins total du TPU). Plus avantageusement, la teneur en blocs rigides dans le TPU vaut de 30 à 60 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 40 à 70 % en poids). Plus particulièrement, la teneur en blocs rigides dans le TPU peut valoir de 10 à 20 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 80 à 90 % en poids), ou de 20 à 30 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 70 à 80 % en poids), ou de 30 à 40 %

en poids (la quantité de blocs souples valant de 60 à 70 % en poids), ou de 40 à 50 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 50 à 60 % en poids), ou de 50 à 60 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 40 à 50 % en poids), ou de 60 à 70 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 30 à 40 % en poids), ou de 70 à 80 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 20 à 30 % en poids), ou de 80 à 90 % en poids (la quantité de blocs souples valant de 10 à 20 % en poids). Ces quantités permettent d'obtenir une mousse ayant une plus faible densité, une plus grande souplesse et une meilleure résilience de rebondissement. La teneur en blocs rigides, exprimée en pourcentage, est définie de la manière suivante :

- [0105]
$$\frac{[(\text{fraction massique de polyisocyanates} + \text{fraction massique d'allongeur de chaîne}) / (\text{fraction massique de polyisocyanates} + \text{fraction massique d'allongeur de chaîne} + \text{fraction massique de composés réactifs avec l'isocyanate})] \times 100}{}$$
- [0106] Elle peut être mesurée en RMN du proton dans le DMSO D6, selon le protocole décrit dans l'article : « Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation », Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.
- [0107] De manière avantageuse, le TPU est semi-cristallin. Sa température de fusion Tf est de préférence comprise en 100°C et 230°C, de préférence encore entre 120°C et 200°C. La température de fusion peut être mesurée selon la norme ISO 11357-3 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3.
- [0108] De manière avantageuse, le TPU peut être un TPU recyclé et/ou un TPU partiellement ou complètement biosourcé.
- [0109] Avantageusement, le TPU a un indice de fluidité à chaud (ou MFI pour « *Melt Flow Index* ») valant de 10 à 100 g/10 min, de préférence de 25 à 80 g/10 min, plus préférentiellement de 35 à 65 g/10 min. En particulier l'indice de fluidité à chaud du TPU peut être de 10 à 25 g/10 min, ou de 25 à 35 g/10 min, ou de 35 à 45 g/10 min, ou de 45 à 55 g/10 min, ou de 55 à 65 g/10 min, ou de 65 à 80 g/10 min, ou de 80 à 100 g/10 min. L'indice de fluidité à chaud est mesuré à 200°C sous une charge de 10 kg, selon la norme ASTM D1238.
- [0110] De préférence, le TPU a une dureté Shore D inférieure ou égale à 75, plus préférentiellement inférieure ou égale à 65. En particulier, le TPU utilisé dans l'invention peut présenter une dureté de 65 Shore A à 70 Shore D, de préférence de 75 Shore A à 60 Shore D. Les mesures de dureté peuvent être effectuées selon la norme ISO 7619-1.
- [0111] Avantageusement, le TPU a une concentration en fonction OH de 0,002 meq/g à 0,6 meq/g, de préférence de 0,01 meq/g à 0,4 meq/g, de préférence encore de 0,03 meq/g à 0,2 meq/g. Dans des modes de réalisation, le TPU a une concentration en fonction OH de 0,002 à 0,005 meq/g, ou de 0,005 à 0,01 meq/g, ou de 0,01 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,06 meq/g, ou de 0,06 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,1 meq/g

g, ou de 0,1 à 0,2 meq/g, ou de 0,2 à 0,3 meq/g, ou de 0,3 à 0,4 meq/g, ou de 0,4 à 0,5 meq/g, ou de 0,5 à 0,6 meq/g. La concentration en fonction OH peut être déterminée en RMN du proton dans le DMSO D6, selon le protocole décrit dans l'article ci-dessous : « Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation », Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.

[0112] Très avantageusement, le TPU n'est pas réticulé.

Mousse de TPU et PEBA

[0113] Avantageusement, la quantité en blocs polyamides dans la mousse est d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids, de préférence encore d'au moins 25 % en poids, de préférence encore d'au moins 30 % en poids, de préférence encore d'au moins 35 % en poids (par rapport au poids total de la mousse). La quantité en blocs polyamides dans la mousse peut être déterminée en RMN du proton dans un mélange TFA/CDCl₃ (1/4 v/v), de préférence à l'aide d'un spectromètre Bruker AM 500, selon le protocole décrit dans l'article « Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides) - II. Characterization and properties of the multiblock copolymers », Maréchal *et al.*, *Polymer*, Volume 41, 2000, 3561–3580 (l'attribution des signaux étant réalisée en utilisant la figure 5 dudit article).

[0114] La quantité en blocs rigides du polyuréthane thermoplastique dans la mousse est de préférence inférieure ou égale à 50 % en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 35 % en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 25 % en poids, de préférence encore inférieure ou égale à 15 % en poids, par rapport au poids total de la mousse. La quantité en blocs rigides du polyuréthane thermoplastique dans la mousse peut être mesurée en RMN du proton dans le DMSO D6, selon le protocole décrit dans l'article : « Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation », Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.

[0115] Les quantités indiquées ci-dessus permettent d'obtenir une plus faible densité, une plus grande souplesse et une meilleure résilience de rebondissement, de la mousse.

[0116] La mousse selon l'invention comprend de préférence de 40 à 95 % en poids de PEBA, et de 5 à 60 % en poids de TPU, plus préférentiellement de 50 à 90 % en poids de PEBA, et de 10 à 50 % en poids de TPU, par rapport au poids total de la mousse. Plus avantageusement, la mousse selon l'invention comprend de 55 à 80 % en poids de PEBA, et de 20 à 45 % en poids de TPU, plus préférentiellement de 60 à 75 % en poids de PEBA, et de 25 à 40 % en poids de TPU, par rapport au poids total de la mousse. Dans des modes de réalisation, la mousse comprend de 40 à 45 % en poids de PEBA, et de 55 à 60 % en poids TPU, ou de 45 à 50 % en poids de PEBA, et de 55 à 50 % en poids de TPU, ou de 50 à 55 % en poids de PEBA, et de 45 à 50 % en poids de TPU, ou de 55 à 60 % en poids de PEBA, et de 40 à 45 % en poids de TPU, ou de

60 à 65 % en poids de PEBA, et de 35 à 40 % en poids de TPU, ou de 65 à 70 % en poids de PEBA, et de 30 à 35 % en poids de TPU, ou de 70 à 75 % en poids de PEBA, et de 25 à 30 % en poids de TPU, ou de 75 à 80 % en poids de PEBA, et de 20 à 25 % en poids de TPU, ou de 80 à 85 % en poids de PEBA, et de 15 à 20 % en poids de TPU, ou de 85 à 90 % en poids de PEBA, et de 10 à 15 % en poids de TPU, ou de 90 à 95 % en poids de PEBA, et de 5 à 10 % en poids de TPU, par rapport au poids total de la mousse.

- [0117] De manière avantageuse, la mousse contient une teneur totale en blocs souples du ou des PEBA et du ou des TPU comprise entre 30 et 80 % en poids, de préférence entre 40 % et 75 % en poids, par rapport au poids total de la mousse. La teneur totale en blocs souples peut être déterminée par résonance magnétique nucléaire (RMN), tel que décrit ci-dessus. En particulier, ces blocs souples comprennent les blocs polyéthers du PEBA et les blocs souples du TPU.
- [0118] Le rapport molaire des fonctions uréthanes sur les fonctions amines NH_2 de l'ensemble constitué du au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du au moins un polyuréthane thermoplastique, dans la mousse selon l'invention, peut valoir de 15 à 350, de préférence de 25 à 250, de manière encore plus préférée de 40 à 200. Les concentrations en fonction amines et en fonction uréthanes peuvent être déterminées en RMN ^{13}C dans le DMSO D_6 comme décrit dans l'article ci-dessous : «Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation», Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373.
- [0119] Avantageusement, la mousse de TPU et de PEBA selon l'invention comprend au moins une partie du total de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers lié de manière covalente à du polyuréthane thermoplastique par une fonction urée.
- [0120] De préférence, la mousse selon l'invention a une concentration en fonction urée de 0,001 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence de 0,003 meq/g à 0,08 meq/g, de préférence encore de 0,005 meq/g à 0,05 meq/g. La concentration en fonction urée dans la mousse peut valoir de 0,001 à 0,005 meq/g, ou de 0,005 à 0,01 meq/g, ou de 0,01 à 0,02 meq/g, ou de 0,02 à 0,03 meq/g, ou de 0,03 à 0,04 meq/g, ou de 0,04 à 0,05 meq/g, ou de 0,05 à 0,08 meq/g, ou de 0,08 à 0,1 meq/g. La concentration en fonction urée peut être mesurée en RMN ^{13}C dans le DMSO D_6 , comme décrit dans l'article «Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation», Lapprand *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 90, N°2, 2005, 363-373. Les signaux correspondant aux groupements carbonyles de fonctions uréthanes et urées sont intégrés afin de déterminer un taux de fonction urée, et l'attribution des signaux est faite à l'aide de la figure 6 dudit article.
- [0121] De préférence, la partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers lié

de manière covalente à du polyuréthane thermoplastique par une fonction urée représente 10 % ou moins en poids, de préférence encore 5 % ou moins en poids, de préférence encore 3 % ou moins en poids, plus préférentiellement 2 % ou moins en poids, de la quantité du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers.

- [0122] La mousse selon l'invention peut consister essentiellement en, ou consister en, l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et en l'au moins un polyuréthane thermoplastique et optionnellement un agent d'expansion, dans la matrice de la mousse et/ou dans les pores de la mousse, notamment s'il s'agit d'une mousse à pores fermés. La matrice de la mousse peut consister essentiellement en, ou consister en, l'au moins un TPU et l'au moins un PEBA. La mousse peut également comprendre des produits de dégradation d'un agent d'expansion (en particulier dans sa matrice), en particulier lorsqu'un agent d'expansion chimique a été utilisé pour former la mousse.
- [0123] Alternativement, la mousse peut comprendre un ou plusieurs additifs, par exemple des copolymères d'éthylène et acétate de vinyle ou EVA (par exemple ceux commercialisés sous le nom d'Evatane® par SK Chemical), 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 SK Chemical. Ces additifs peuvent permettre d'ajuster la dureté de la pièce moussée, son aspect et son confort. D'autres additifs appropriés pour l'invention incluent les pigments (tels que TiO_2 et autres pigments colorés compatibles), les promoteurs d'adhésion (pour améliorer l'adhérence de la mousse à d'autres matériaux), les charges (par exemple, carbonate de calcium, sulfate de baryum et/ou oxyde de silicium), les agents de nucléation (en particulier sous forme pure ou sous forme concentrée, par exemple CaCO_3 , ZnO , SiO_2 , ou des combinaisons de deux ou plus de ceux-ci), les caoutchoucs (pour améliorer l'élasticité caoutchouteuse, comme le caoutchouc naturel, le SBR, le polybutadiène et/ou les terpolymères d'éthylène propylène), les stabilisants (par exemple, les antioxydants, les absorbeurs d'UV et/ou les retardateurs de flamme), les additifs pour améliorer la processabilité (« *processing aids* » en anglais) (par exemple, l'acide stéarique), les antioxydants, notamment les antioxydants phénoliques tels que IRGANOX de Ciba Geigy Inc. Les additifs peuvent être présents dans une teneur de 0 à 30 % en poids, préférentiellement de 0,1 à 20 % en poids, de préférence encore de 0,2 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la mousse.
- [0124] La mousse selon l'invention présente de préférence une densité inférieure ou égale à 800 kg/m^3 , de préférence encore inférieure ou égale à 600 kg/m^3 , plus préférentiellement inférieure ou égale à 400 kg/m^3 , encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 300 kg/m^3 , et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 230 kg/m^3 . Elle peut par exemple présenter une densité de 25 à 600 kg/m^3 , et de manière plus particulièrement préférée de 50 à 300 kg/m^3 . La densité de la mousse peut valoir

de 25 à 100 kg/m³, ou de 100 à 200 kg/m³, ou de 200 à 250 kg/m³, ou de 250 à 300 kg/m³, ou de 300 à 400 kg/m³, ou de 400 à 500 kg/m³, ou de 500 à 600 kg/m³, ou de 600 à 800 kg/m³. Le contrôle de la densité peut être réalisé par une adaptation des paramètres du procédé de fabrication. La densité peut être mesurée à 23°C selon la norme ISO 1183-1.

- [0125] De préférence, la mousse selon l'invention a une dureté Asker C de 20 à 90, de préférence de 25 à 70. Notamment, la dureté Asker C de la mousse peut être de 20 à 25, ou de 25 à 30, ou de 30 à 40, ou de 40 à 50, ou de 50 à 60, ou de 60 à 70, ou de 70 à 80, ou de 80 à 90. La dureté Asker C peut être déterminée à 23°C, après 15 secondes, selon la norme ISO 7619-1.
- [0126] De préférence, la mousse présente une résilience de rebondissement supérieure ou égale à 50 %, de préférence supérieure ou égale à 55 %. La résilience de rebondissement est mesurée selon la norme ISO 8307:2007 mais en utilisant une bille de 18,8 g.
- [0127] De préférence, cette mousse présente une déformation rémanente en compression selon la norme ISO 7214, inférieure ou égale à 65 %, de préférence inférieure ou égale à 50 %, par exemple inférieure ou égale à 45 %, ou inférieure ou égale à 40 %, ou inférieure ou égale à 35 %. La déformation rémanente est mesurée après une compression de 25 % appliquée pendant 70h à 23°C suivie d'une relaxation pendant 30 minutes.
- [0128] De préférence, cette mousse présente également d'excellentes propriétés de tenue en fatigue et d'amortissement.
- [0129] De préférence, cette mousse présente également une bonne résistance à la déchirure et à la propagation de fissure.
- [0130] 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.
- [0131] 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...).
- [0132] La mousse selon l'invention présente des propriétés anti-chocs, anti-vibrations et anti-bruit intéressantes, combinés avec des propriétés haptiques adaptées aux biens d'équipements. Elle peut donc aussi être utilisée pour la fabrication de semelles de rails de chemin de fer, ou de diverses pièces dans l'industrie automobile, dans les transports,

dans les équipements électriques et électroniques, dans la construction ou dans l'industrie manufacturière.

- [0133] Selon des modes de réalisation avantageux, les objets en mousse selon l'invention 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).

Préparation de la mousse

- [0134] La mousse selon l'invention peut être préparée en mélangeant une composition polymère comprenant au moins un TPU et au moins un PEBA comprenant des bouts de chaîne amines avec un agent d'expansion (et optionnellement avec un ou plusieurs additifs), puis en réalisant une étape de moussage.
- [0135] L'agent d'expansion peut être un agent chimique ou physique, ou peut également consister en tout type d'objet creux ou tout type de microsphère expansible. 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) ou un mélange de ceux-ci. Par exemple, le butane ou le pentane peuvent être utilisés. De préférence aussi, il peut aussi s'agir d'un agent chimique comme par exemple de l'azodicarbonamide ou des mélanges à base d'acide citrique et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) (tel que le produit de la gamme Hydrocerol® de Clariant).
- [0136] Dans des modes de réalisation, on utilise un agent d'expansion physique et celui-ci est mélangé avec la composition polymère à l'état fondu. L'agent d'expansion physique peut se présenter sous forme liquide ou supercritique et est ensuite converti en phase gazeuse lors de l'étape de moussage. Le moussage peut être provoqué par une baisse de pression, par exemple résultant de la sortie d'une extrudeuse.
- [0137] Avantageusement, le mélange de la composition polymère et de l'agent d'expansion est injecté dans un moule et le moussage est effectué dans le moule. Le moussage peut être provoqué par l'ouverture du moule, par sous-dosage, par l'application d'une contre-pression de gaz, par un moule respirant ou par un moule équipé d'un système Variotherm®. Ces techniques permettent de produire directement des objets moussés tridimensionnels aux géométries complexes. Il s'agit également de techniques relativement simples à mettre en œuvre, notamment par rapport à certains procédés de fusion de particules moussées : 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.
- [0138] Dans des modes de réalisation alternatifs, la composition polymère est mise en œuvre afin de créer une préforme. Celle-ci peut être préparée par des procédés de compression moulage, d'extrusion, d'injection moulage, de lamination ou d'impression

3D. Préférentiellement la préforme est produite par extrusion ou injection moulage. Cette préforme, à l'état solide, est mise en contact avec un agent d'expansion physique sous forme gazeuse ou supercritique. L'agent d'expansion physique imprègne la préforme solide, de préférence grâce à l'application d'une surpression. De préférence, le moussage est réalisé dans un autoclave, préférentiellement à une température légèrement inférieure au point de fusion de la composition polymère. Préférentiellement, la pression au sein de l'autoclave est maintenue entre 0,20 et 50 MPa au cours du moussage. Avantageusement, le moussage de la préforme est contenu dans d'un moule.

- [0139] D'autres techniques de moussage utilisables sont notamment le moussage en « batch », le moussage en extrusion, tel que le moussage en extrusion monovis ou bi-vis, et le moussage avec micro-ondes.
- [0140] De manière particulièrement préférée, la composition polymère comprenant le TPU et le PEBA est préparée préalablement à son mélange avec l'agent d'expansion. De préférence, la composition polymère est un alliage de TPU et PEBA. Par « *alliage* », on entend un mélange homogène (macroscopiquement, c'est-à-dire à l'œil nu).
- [0141] Selon une première variante avantageuse, la composition polymère peut être préparée par un procédé comprenant une étape de mélange du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du polyuréthane thermoplastique à l'état fondu. Un tel procédé de préparation permet, dans certaines conditions de température et de temps de mélange, qu'une réaction ait lieu entre les fonctions amines d'une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et les fonctions uréthane du TPU, ce qui améliore la compatibilité entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique
- [0142] Le mélange de TPU et PEBA peut avoir lieu dans tout dispositif de mélangeage, de malaxage ou d'extrusion des matières plastiques à l'état fondu connu de l'homme du métier, tel qu'un mélangeur interne, un mélangeur à cylindre, une extrudeuse, tel qu'une extrudeuse monovis ou une extrudeuse bi-vis contra- ou corotatives, un co-malaxeur, tel qu'un co-malaxeur continu, ou un réacteur agité. De préférence, le mélange a lieu dans une extrudeuse ou un co-malaxeur, plus préférentiellement dans une extrudeuse, encore plus préférentiellement dans une extrudeuse bi-vis.
- [0143] De préférence, le mélange est effectué à une température supérieure ou égale à 160°C, de préférence de 160 à 300°C, de préférence encore de 180 à 260°C. Ces gammes de température permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.
- [0144] Avantageusement, le mélange est effectué pendant une durée de 30 secondes à 15 minutes, de préférence de 40 secondes à 10 minutes. De préférence, le mélange est

effectué sous agitation. Ces conditions de mélange permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.

- [0145] L'étape de mélange du TPU avec le PEBA peut comprendre le mélange du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et du polyuréthane thermoplastique, à l'état fondu, avec des additifs.
- [0146] Selon une autre variante avantageuse, la composition polymère peut être préparée par introduction du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines lors de la synthèse du polyuréthane thermoplastique. Dans un tel procédé de préparation, le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines est utilisé en tant que composé réactif avec l'isocyanate (tel que décrit ci-dessus dans la section « *Polyuréthane thermoplastique (TPU)* »), optionnellement en addition d'un autre composé réactif avec l'isocyanate, de préférence un polyol tel que décrit ci-dessus.
- [0147] Ainsi, le procédé de préparation peut comprendre les étapes de :
- introduction dans un réacteur des précurseurs du polyuréthane thermoplastique (c'est-à-dire au moins un polyisocyanate, au moins un allongeur de chaîne, et optionnellement au moins un composé réactif avec l'isocyanate) ;
 - introduction dans le réacteur du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines ; et
 - synthèse du polyuréthane thermoplastique dans le réacteur en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, de sorte à obtenir la composition polymère.
- [0148] Un tel procédé de préparation permet la réaction des fonctions amines NH_2 d'une partie du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers avec les fonctions isocyanates d'une partie du polyisocyanate lors de la synthèse du polyuréthane thermoplastique, conduisant à la formation de liaisons covalentes entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le thermoplastique polyuréthane, ce qui améliore la compatibilité entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique.
- [0149] Les étapes d'introduction des précurseurs du polyuréthane thermoplastique et d'introduction du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines peuvent être simultanées ou réalisées dans n'importe quel ordre. Un catalyseur, en particulier tel que décrit ci-dessus, peut également être introduit dans le réacteur.
- [0150] Le réacteur peut être un réacteur batch, un réacteur agité, un mélangeur statique, un mélangeur interne, un mélangeur à cylindre, une extrudeuse, telle qu'une extrudeuse

monovis ou une extrudeuse bi-vis contra- ou corotative, un co-malaxeur continu, ou une combinaison de ceux-ci. De préférence, le réacteur est une extrudeuse, de préférence encore une extrudeuse bi-vis.

- [0151] De préférence, l'étape de synthèse du polyuréthane thermoplastique (en présence du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines) est effectuée à une température supérieure ou égale à 160°C, de préférence de 160 à 300°C, de préférence encore de 180 à 270°C. Ces gammes de température permettent une réaction optimale entre le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines et le polyuréthane thermoplastique, et donc une meilleure compatibilité des deux polymères.
- [0152] Un ou plusieurs additifs peuvent être introduits dans le réacteur (à n'importe quel moment du procédé) et mélangés avec le polyuréthane thermoplastique et le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers dans le réacteur.
- [0153] Quelle que soit la variante utilisée, le procédé de préparation peut comprendre une étape de mise en forme du mélange de TPU et PEBA sous forme de granulés ou de poudre. Lorsque le mélange est mis sous forme de poudre, il est de préférence d'abord mis sous forme de granulés puis les granulés sont broyés en poudre. Tout type de broyeur peut être utilisé, tel qu'un broyeur à marteaux, un broyeur à broches, un broyeur à disques d'attrition ou un broyeur classificateur à impact.
- [0154] Dans les procédés de préparation de la composition polymère décrits ci-dessus, toutes les caractéristiques décrites ci-dessus en relation avec le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et le polyuréthane thermoplastique (notamment leur nature, leur quantité, leur concentration en fonction OH, COOH et/ou amine...) peuvent s'appliquer de manière similaire au copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers et au polyuréthane thermoplastique utilisés dans ces procédés.

Revendications

- [Revendication 1] Mousse de polymère comprenant :
- au moins un polyuréthane thermoplastique, et
 - au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines, tels que détectés par dosage potentiométrique dans le métacrésol à l'aide d'une solution d'acide perchlorique à 0,02N.
- [Revendication 2] Mousse selon la revendication 1, dans laquelle au moins une partie du total de copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers est lié de manière covalente à une molécule de polyuréthane thermoplastique par une fonction urée.
- [Revendication 3] Mousse selon la revendication 2, dans laquelle la concentration en fonction urée, telle que mesurée en RMN ¹³C dans le DMSO D6, est de 0,001 meq/g à 0,1 meq/g, de préférence encore de 0,003 meq/g à 0,08 meq/g, de préférence encore de 0,005 meq/g à 0,05 meq/g.
- [Revendication 4] Mousse selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers a une concentration en fonction amine NH₂, telle que mesurée par dosage potentiométrique dans le métacrésol à l'aide d'une solution d'acide perchlorique à 0,02N, de 0,002 meq/g à 0,2 meq/g, de préférence de 0,005 à 0,1 meq/g.
- [Revendication 5] Mousse selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la quantité en blocs polyamides, telle que mesurée en RMN du proton dans un mélange TFA/CDCl₃ (1/4 v/v), est d'au moins 15 % en poids, de préférence d'au moins 25 % en poids, par rapport au poids total de la mousse.
- [Revendication 6] Mousse selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprend au moins 30 % en poids, de préférence au moins 40 % en poids, de blocs polyamides, par rapport au poids total du copolymère, tel que mesuré en RMN du proton dans un mélange TFA/CDCl₃ (1/4 v/v).
- [Revendication 7] Mousse selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle l'au moins un polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, la teneur en blocs rigides dans le polyuréthane thermoplastique, telle que mesurée en RMN du proton dans le DMSO D6, étant inférieure ou égale à 90 % en poids, de préférence encore inférieure ou

- égale à 80 % en poids, plus préférentiellement de 30 à 60 % en poids.
- [Revendication 8] Mousse selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant, par rapport au poids total de la mousse :
- de 5 à 70 % en poids, de préférence de 15 à 60 % en poids, encore plus préférentiellement de 20 à 45% en poids, de l'au moins un polyuréthane thermoplastique, et
 - de 30 à 95 % en poids, de préférence de 40 à 85 % en poids, encore plus préférentiellement de 55 à 80% en poids, de l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines.
- [Revendication 9] Mousse selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle l'au moins un polyuréthane thermoplastique est un copolymère à blocs rigides et à blocs souples, dans lequel :
- les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, les blocs polycarbonates et une combinaison de ceux-ci, de préférence les blocs souples sont choisis parmi les blocs polyéthers, les blocs polyesters, et une combinaison de ceux-ci, et sont plus préférentiellement des blocs de polytétrahydrofurane, de polypropylène glycol et/ou de polyéthylène glycol ; et/ou
 - les blocs rigides comprennent des motifs issus du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et/ou du 1,6-hexaméthylène diisocyanate et, de préférence, des motifs issus d'au moins un allongeur de chaîne choisi parmi le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol et/ou le 1,6-hexanediol.
- [Revendication 10] Mousse selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines sont des blocs de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 10, de polyamide 6, de polyamide 6.10, de polyamide 6.12, de polyamide 6.13, de polyamide 10.9, de polyamide 10.10, de polyamide 10.12 et/ou de polyamide 12.9, de préférence de polyamide 11, de polyamide 12, de polyamide 6, de polyamide 6.12, de polyamide 6.13, de polyamide 10.9 et/ou de polyamide 12.9 ; et/ou les blocs polyéthers du copolymère à blocs po-

lyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines sont des blocs de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol et/ou de polytétrahydrofurane.

- [Revendication 11] Mousse selon l'une des revendications 1 à 10, présentant une densité, telle que mesurée à 23°C selon la norme ISO 1183-1, inférieure ou égale à 800 kg/m³, de préférence inférieure ou égale à 400 kg/m³, plus préférentiellement inférieure ou égale à 300 kg/m³, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 230 kg/m³.
- [Revendication 12] Mousse selon l'une des revendications 1 à 11, ayant une dureté Asker C, telle que mesurée à 23°C selon la norme ISO 7619-1, de 20 à 90, de préférence de 25 à 70.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication d'une mousse selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant les étapes suivantes :
- la fourniture d'une composition polymère comprenant l'au moins un polyuréthane thermoplastique et l'au moins un copolymère à blocs polyamides et à blocs polyéthers comprenant des bouts de chaîne amines ;
 - le mélange de ladite composition de polymère avec un agent d'expansion ; et
 - le moussage du mélange de composition polymère et d'agent d'expansion.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'agent d'expansion est mélangé avec la composition polymère à l'état fondu, le moussage du mélange étant préférentiellement effectué dans un moule.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 13 dans lequel l'agent d'expansion est un agent d'expansion physique et est mélangé avec la composition polymère sous la forme d'une préforme solide, le moussage du mélange étant préférentiellement effectué dans un autoclave.
- [Revendication 16] Article constitué d'une mousse selon l'une des revendications 1 à 12 ou comprenant au moins un élément constitué d'une mousse selon l'une des revendications 1 à 12, de préférence choisi parmi les semelles de chaussures de sport, les ballons ou balles, les gants, les équipements de protection individuels, les semelles pour rails, les pièces automobiles, les pièces de construction et les pièces d'équipements électriques et

électroniques.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 910889
FR 2211173

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		
Y	CN 110 294 860 B (GIA JIU ENTPR MFG CORPORATION) 24 août 2021 (2021-08-24) * figure 2 *	1-16	C08J9/04 C08L77/12 C08L75/04 C08L53/00
Y	WO 2022/162048 A1 (BASF SE [DE]) 4 août 2022 (2022-08-04) * page 34, lignes 1-16; figures 1, 3 * * page 12, lignes 6-11 *	1-16	C08G18/72 C08G81/00 C08G101/00
Y	FR 3 114 097 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 18 mars 2022 (2022-03-18) * alinéas [0062] - [0063] *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mai 2023		Mayer, Anne	
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 2211173 FA 910889**

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 **17-05-2023**
 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
CN 110294860	B	24-08-2021	AUCUN	
WO 2022162048	A1	04-08-2022	TW 202239842 A	16-10-2022
			WO 2022162048 A1	04-08-2022
FR 3114097	A1	18-03-2022	CN 116113658 A	12-05-2023
			FR 3114097 A1	18-03-2022
			TW 202219115 A	16-05-2022
			WO 2022058679 A1	24-03-2022