



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1997/12/09  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/07/02  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2003/08/12  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/06/15  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 1997/006891  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/028131  
(30) Priorité/Priority: 1996/12/20 (96/16074) FR

(51) Cl.Int.<sup>6</sup>/Int.Cl.<sup>6</sup> B32B 27/08, B60K 15/00, F16L 9/12  
(72) Inventeur/Inventor:  
PEDUTO, NICOLANGELO, IT  
(73) Propriétaire/Owner:  
NYLTECH ITALIA, IT  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE PLASTIQUE ET TUBE A STRUCTURE MULTICOUCHE  
(54) Title: PLASTIC BASED MULTILAYER STRUCTURE AND TUBE WITH MULTILAYER STRUCTURE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une structure multicouche à base de plastique, notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides provenant du pétrole, des carburants pouvant contenir des composés oxygénés tels que, par exemple, des alcools. Elle concerne plus particulièrement une structure multicouche présentant des propriétés barrières améliorées, notamment vis-à-vis des fluides indiqués ci-dessus. Cette structure comprend une couche externe (A) formée à partir d'une composition à base d'un polyamide et une couche interne (B) adjacente formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinyldène. L'adhérence entre ces deux couches est obtenue soit par addition d'un composé polyacrylate commercialisé sous le nom commercial RESEDA dans le polymère formant la couche (B) soit par formation d'une couche intermédiaire entre les couches adjacentes (A et B) à partir d'une composition comprenant ledit composé RESEDA.



**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>B32B 27/08, F16L 9/12, B60K 15/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/28131</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 2 juillet 1998 (02.07.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP97/06891 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 9 décembre 1997 (09.12.97) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/16074                      20 décembre 1996 (20.12.96)                      FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> NYLTECH ITALIA [IT/IT]; Via 1° Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> PEDUTO, Nicolangelo [IT/IT]; Via Mazzucchelli, 11, I-20031 Cesano Maderno (IT). <b>(74) Mandataire:</b> ESSON, Jean-Pierre; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> PLASTIC BASED MULTILAYER STRUCTURE AND TUBE WITH MULTILAYER STRUCTURE <b>(54) Titre:</b> STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE PLASTIQUE ET TUBE A STRUCTURE MULTICOUCHE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a plastic based multilayer structure, in particular for making tubes or conduits for transporting liquid fluids such as alcohol, liquid fuels derived from petrol, fuels containing oxygenic compounds such as, for instance alcohol. More particularly it concerns a multilayer structure with improved barrier properties, in particular with respect to the fluids mentioned above. Said structure comprises an external layer (A) formed from a polyamide based composition with and an internal adjacent layer (B) formed from a polyfluorovinylidene based composition. The adherence between these two layers is obtained either by adding a polyacrylate compound commercialised under the registered trade mark RESEDA in the polymer forming the layer (B) or by forming an intermediate layer between the adjacent layers (A) and (B) from a composition containing said RESEDA compound.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne une structure multicouche à base de plastique, notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides provenant du pétrole, des carburants pouvant contenir des composés oxygénés tels que, par exemple, des alcools. Elle concerne plus particulièrement une structure multicouche présentant des propriétés barrières améliorées, notamment vis-à-vis des fluides indiqués ci-dessus. Cette structure comprend une couche externe (A) formée à partir d'une composition à base d'un polyamide et une couche interne (B) adjacente formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinylidène. L'adhérence entre ces deux couches est obtenue soit par addition d'un composé polyacrylate commercialisé sous le nom commercial RESEDA dans le polymère formant la couche (B) soit par formation d'une couche intermédiaire entre les couches adjacentes (A et B) à partir d'une composition comprenant ledit composé RESEDA.</p>		



## STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE PLASTIQUE ET TUBE A STRUCTURE MULTICOUCHE

La présente invention concerne une structure multicouche à base de plastique.  
5 notamment convenable pour la fabrication de tubes ou conduits destinés à transporter des fluides liquides comme des alcools, des carburants liquides provenant du pétrole. des carburants pouvant contenir des composés oxygénés tels que, par exemple des alcools.

Elle concerne plus particulièrement une structure multicouche présentant des  
10 propriétés barrières améliorées, notamment vis-à-vis des fluides indiqués ci-dessus.

L'utilisation de tubes, conduits en plastique pour le transport de fluide tel que les carburants dans les moteurs à explosion est connue. Par exemple, des tubes ou conduits en polyamide 12 sont souvent utilisés dans les véhicules automobiles.

Toutefois, les normes concernant la construction des véhicules, notamment celles  
15 tendant à lutter contre la pollution atmosphérique générée par ceux-ci deviennent de plus en plus contraignantes.

En conséquence, les tubes ou conduits à structure monocouche, par exemple réalisés en polyamide 12 ne peuvent respecter les nouvelles spécifications imposées aux  
20 moteurs à combustion. Ainsi, il devient très difficile de respecter les normes et caractéristiques requises concernant la propriété barrière aux vapeurs de carburant tout en conservant des propriétés mécaniques convenables, telles que la souplesse, la résistance au craquage ou la stabilité dimensionnelle.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé des tubes ou conduits à structure multicouche comprenant une couche de polyamide, notamment polyamide 11  
25 ou 12 et une couche d'alcool éthervinyle (voir brevet français n° 2 579 290. EP 0 428 834, EP 0 428 833). Toutefois, l'utilisation de ces tubes a démontré qu'ils ne pouvaient répondre à toutes les caractéristiques requises pour l'utilisation dans les moteurs à explosion.

Il a également été proposé une structure multicouche comprenant comme couche  
30 externe en polyamide 11 et comme couche interne un polyfluorovinylidène. Le polyfluorovinylidène est plastifié avec notamment un benzène sulfonamide. Toutefois, comme dans le cas précédent, de telles structures ne peuvent pas satisfaire les caractéristiques requises pour l'application principale de celle-ci, par exemple les conduits de carburant des moteurs à explosion. Notamment, elle présente un défaut  
35 dans l'adhérence entre les couches.

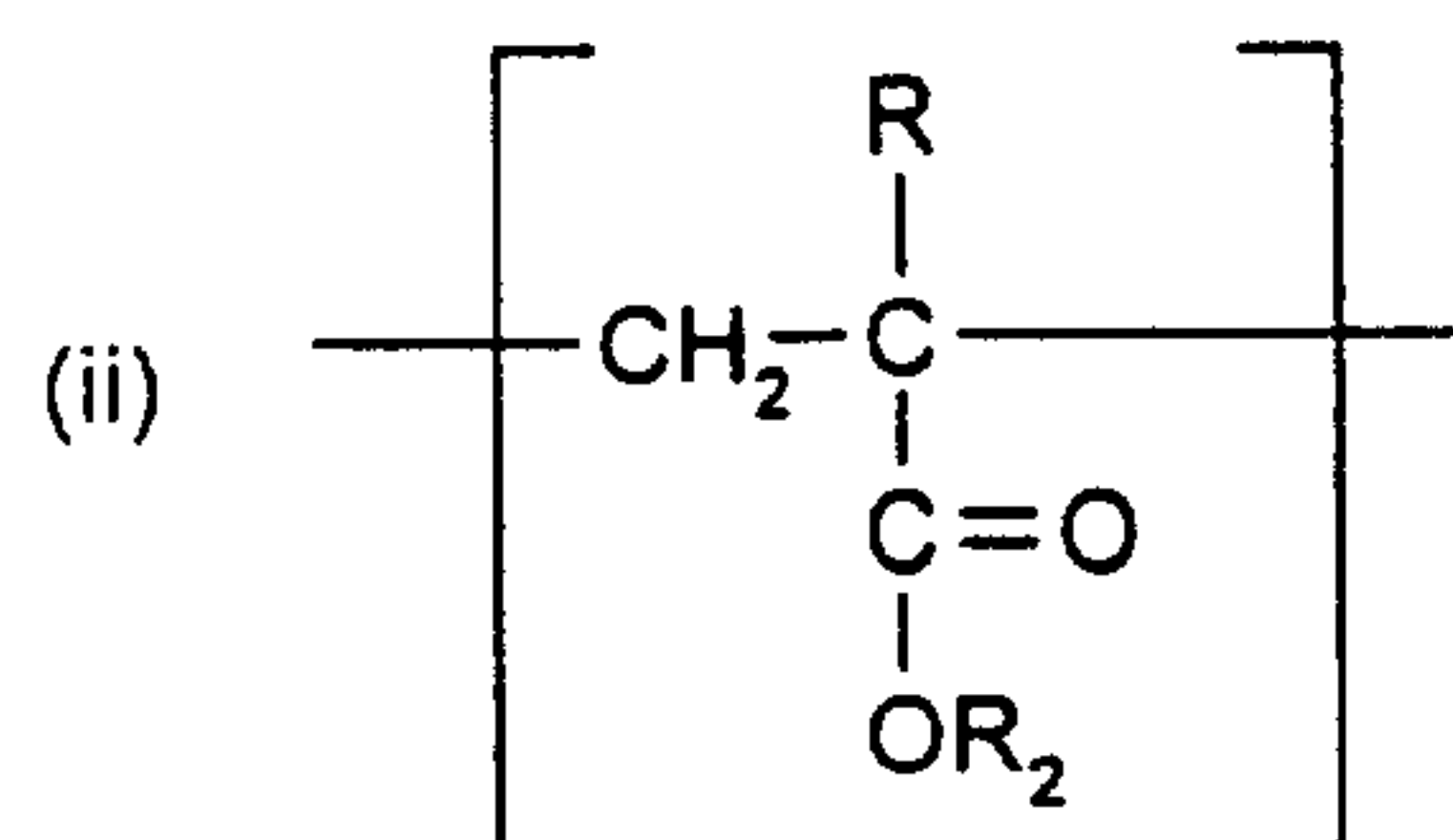
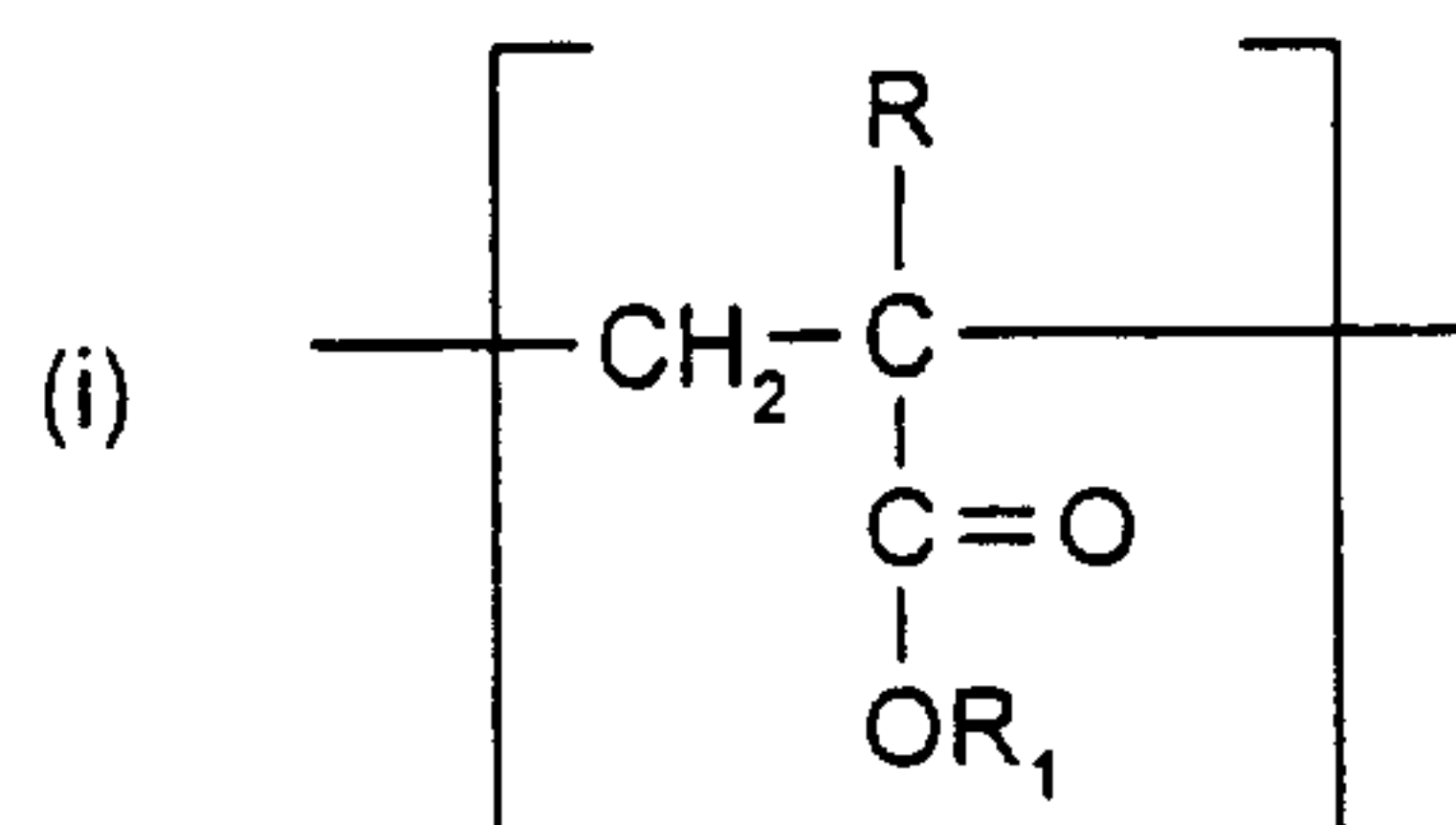
Il a également été proposé des structures multicouche comprenant des couches de polyfluorovinylidène associées à des couches de polyamide. Pour améliorer l'adhérence

entre ces couches et donc les propriétés d'ensemble de la structure multicouche, il a été proposé d'utiliser une composition de polyfluorovinyldène comprenant soit un polymère glutarimide (EP 0 637 511) soit un copolymère acrylate comprenant au moins des fonctions anhydrides obtenues par cyclisation de deux fonctions carboxyliques voisines.

- 5 Il a été ainsi proposé (EP 0 618 390) une couche de polymère acrylique entre une couche de polyamide et une couche de PVDF. Toutefois, l'adhérence entre les différentes couches de la structure et les propriétés mécaniques de celle-ci se dégradent au cours du vieillissement.

10 Un des buts de la présente invention est de proposer une structure multicouche à propriétés mécaniques et barrière améliorées et présentant un ensemble de propriétés convenables pour la fabrication ou réalisation de conduits ou tubes de transport de fluides, notamment des carburants, plus particulièrement des carburants contenant des composés oxygénés tels que de l'alcool.

15 A cet effet, l'invention propose une structure multicouche comprenant au moins une couche (A) formée à partir d'une composition à base de polyamide et au moins une couche (B) adjacente formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinyldène. Selon l'invention, l'adhérence entre les deux couches est favorisée par la présence dans au moins l'une des couches (A) et (B) d'un composé polyacrylate comprenant des unités récurrentes de formules suivantes :



20

dans lesquelles :

R, R<sub>1</sub> : identiques ou différents, représentent l'hydrogène, des groupements alkyles comprenant de 1 à 12 atomes de carbone,

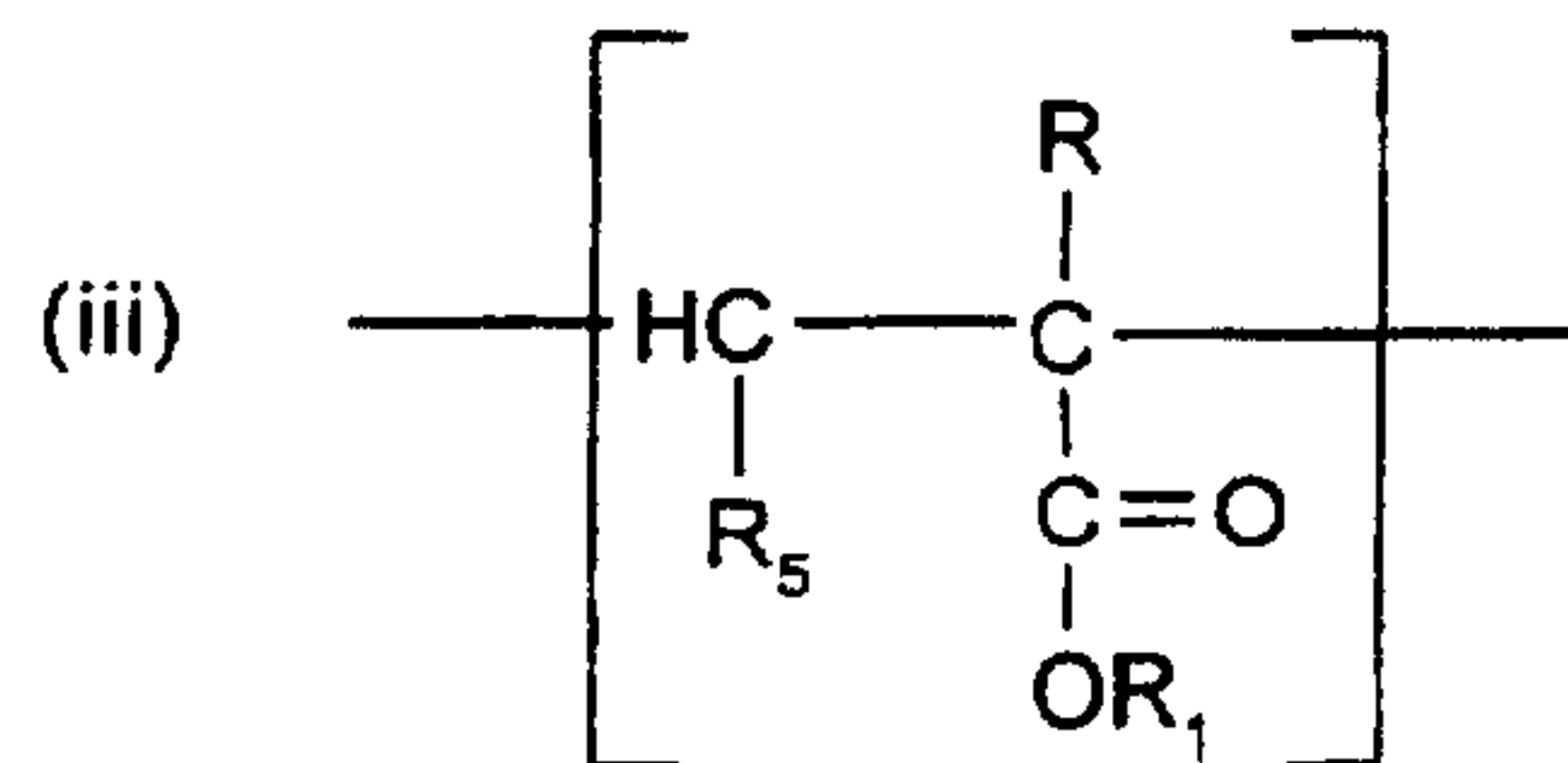
R<sub>2</sub> : est un radical de formule R<sub>4</sub>-T dans laquelle R<sub>4</sub> est un radical alkyle, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, et T représente un groupe fonctionnel amine, époxy, acide ou anhydride

25

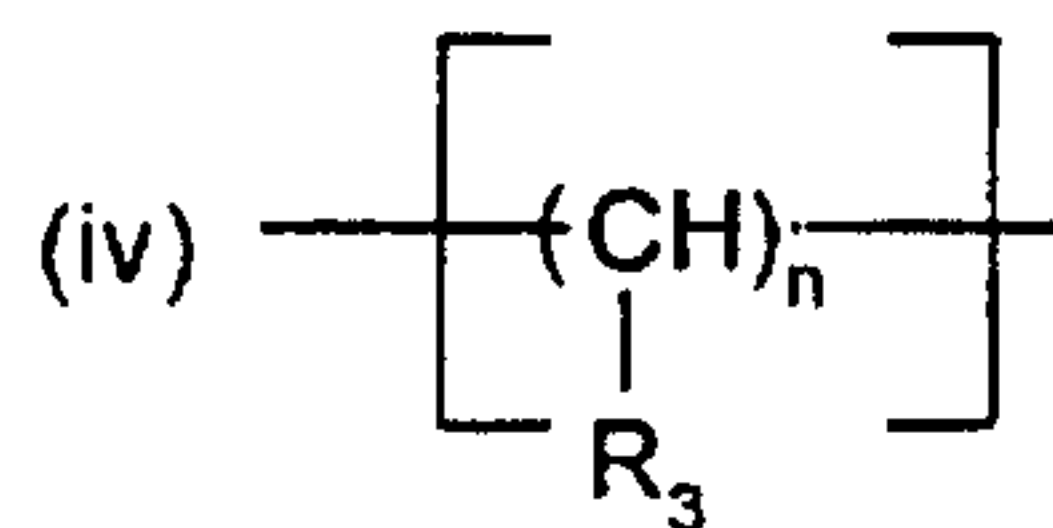


3

et éventuellement des unités récurrentes de formule :



et/ou



5

dans laquelle :

R<sub>5</sub> représente une chaîne polyalkyl(méth)acrylate

R<sub>3</sub> représente un radical alkyl comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

10 n : est un nombre entier compris entre 1 et 4.

L'invention a également pour objet une structure multicouche comprenant comme dans la description précédente, au moins une couche (A) formée à partir d'une composition à base de polyamide et au moins une couche adjacente (B) formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinylidène. Toutefois, dans ce mode de réalisation de l'invention, la structure comprend une couche (C) intermédiaire adhésive disposée entre les couches (A) et (B) et étant formée à partir d'une composition comprenant au moins un composé polyacrylate tel que défini précédemment. Dans ce mode de réalisation, les compositions de polyamide ou polyfluorovinylidène formant respectivement les couches (A) et (B) peuvent ou non comprendre un composé polyacrylate tel que défini précédemment.

20

Dans la suite de la description on entendra par un ou le composé polyacrylate, un composé tel que défini précédemment, sauf indications contraires.

Selon un mode préféré de l'invention, le composé polyacrylate est présent dans la composition de polyfluorovinylidène formant la couche (B) quand la couche intermédiaire (C) est absente.

25

Selon un autre mode préféré de l'invention, la structure multicouche comprend une couche en polyfluorovinylidène ne comprenant pas de composé polyacrylate. Cette couche peut être une couche (B) définie ci-dessus, la structure comprenant soit une couche (C) associée avec une couche (A) comprenant ou non un composé polyacrylate soit une couche (A) comprenant un composé acrylate. La couche en polyfluorovinylidène sans composé polyacrylate peut également être une couche supplémentaire associée à une couche (B) d'une structure conforme à l'invention.

30

La structure multicouche de l'invention présente des propriétés élevées de barrière, notamment aux composés oxygénés présents dans les carburants tels que l'alcool, par la présence d'une couche en polyfluorovinylidène qui sera avantageusement disposée du côté interne ou intérieur, c'est-à-dire la plus proche du fluide contenu dans le dispositif  
5 réalisé avec ladite structure multicouche. Cette couche en polyfluorovinylidène est une couche (B) selon l'invention.

La structure de l'invention présente également des propriétés mécaniques élevées dues à la présence en couche externe d'une couche en polyamide, présentant une bonne résistance au craquage sous tension. A titre d'exemple de propriétés mécaniques  
10 intéressantes on peut citer la résistance au craquage, la résistance au choc même à basses températures.

Ainsi, les polyamides convenables pour l'invention sont notamment les polyamides et copolyamides aliphatiques tels que PA 4.6 ; PA 6.6 ; PA 6.12 ; PA 6.10 ; PA 6 ; PA 11 ; PA 12.

15 Comme copolyamides particulièrement convenables pour la présente invention on peut citer les copolyamides PA 6/6.36 ; ou les alliages de PA 6 et PA 6 / 6.36.

Ces copolyamides ou alliages de polyamides sont notamment décrits dans le brevet US n° 5 256 460 et la demande française non publiée n° 95 11681.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la composition polyamide  
20 comprend un agent plastifiant tel que par exemple, des composés sulfonamides, un polyalkylèneglycol tel que le polyéthylèneglycol, un alkyl ester de l'acide p-hydroxybenzoïque.

La composition polyamide peut également comprendre des agents pour augmenter la ténacité, tels que des élastomères, des additifs conventionnels comme, par exemple,  
25 des stabilisants chaleur ou lumière, des additifs améliorant la processabilité (injection ou extrusion) de la composition, des charges pour améliorer, par exemple, les propriétés antistatiques, des pigments ou analogues.

La structure et préparation des polyfluorovinylidènes convenables pour l'invention sont notamment décrits dans l'ouvrage Kunststoff - Handbuch, 1st edition, vol. XI, pp 403  
30 et suivantes, éditeur Carl Hanser Verlag Munich (1971), ou par Hans R. Kricheldorf dans Handbook of Polymer Synthesis, Partie Ar, pp 191 et suivantes publié par Marcel Dekker Inc.

Le polyfluorovinylidène peut être un copolymère de fluorovinylidène avec d'autres monomères tels que trifluoroéthylène, éthylène, hexafluoropropylène chlorotrifluoro-  
35 éthylène ou un mélange de polyfluorovinylidène.

Cette composition peut également comprendre tous les additifs usuels et conventionnels tels qu'additifs pour améliorer la processabilité, stabilisants chaleur et lumière, pigments, charges ou analogues.



Selon l'invention, le composé polyacrylate comprend des fonctions acides, amines, anhydrides ou époxy liées avantageusement aux groupes carboxyliques de la structure polyacrylique. Plus généralement, le composé polyacrylate convenable pour l'invention contient des fonctions réactives avec les fonctions amines ou acides du polyamide.

5 Les fonctions préférées de l'invention sont les fonctions époxy, les fonctions carboxyliques d'un composé polyacrylique étant salifiées avec un composé comprenant un radical glycidyle.

Avantageusement, la concentration en groupe fonctionnel T ou fonctions réactives, de préférence groupe époxy, est comprise entre 0,1 meq / g et 1 meq / g de composé  
10 polyacrylate.

Les composés polyacrylates préférés de l'invention sont ceux présentant des unités récurrentes de formule (i) et (ii) de type méthacrylate.

Les composés polyacrylates avantageusement préférés de l'invention sont ceux comprenant des unités récurrentes de formule (iii) dans laquelle R<sub>5</sub> représente une  
15 chaîne méthylpolyméthacrylate.

Comme composé polyacrylate convenable pour l'invention on peut citer à titre d'exemple, un copolymère éthylène / acrylique comprenant des radicaux glycidiques décrit dans la publication de M. Takashi YAMAMOTO publiée sous le titre "New manufacturing processes for block and graft copolymers by radical reactions" dans le  
20 journal Polymer 32 vol1 p.19 (1991) et commercialisé sous le nom commercial "MODIPER" par la société NIPPON OIL AND FATS, un polyméthacrylate comprenant également des fonctions glycidyles et commercialisé sous le nom commercial RESEDA par la société TOUA GOSEI.

Selon une caractéristique de l'invention, le composé polyacrylate est présent dans  
25 les compositions formant les couches A ou B à une concentration pondérale comprise entre 5 et 25 % de la composition, de préférence entre 10 et 20 %.

La couche intermédiaire C peut être constituée uniquement par du polyacrylate, ou plus avantageusement par un mélange de polyacrylate et de polyfluorovinylidène avec une concentration pondérale en polyacrylate avantageusement comprise entre 5 et 99%  
30 de la composition formant cette couche intermédiaire.

Selon un autre mode de réalisation, cette couche intermédiaire peut comprendre, en outre, un polyamide avantageusement un polyamide de même nature que celui constituant la composition formant la couche A.

Les proportions pondérales préférées des composants de la couche intermédiaire C par rapport à la totalité de ces composants sont :

5 % - 100% de composé polyacrylate

0 % - 95% de polyfluorovinyldène

5 0 % - 90% de polyamide (quand le polyamide est présent dans la couche C, la concentration pondérale en fluoropolyvinyldène est supérieure à 5%).

La somme de ces concentrations est égale à 100 %.

Cette couche intermédiaire C qui constitue une couche adhésive est de faible épaisseur par rapport à l'épaisseur des couches A et B. Cette épaisseur est  
10 avantageusement de l'ordre de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètre.

La couche intermédiaire peut être déposée par tout moyen entre les couches A et B.

Toutefois, dans un mode de réalisation préféré de l'invention, cette couche sera coextrudée avec les autres couches A et B.

15 Les différentes compositions sont préparées selon les méthodes usuelles de fabrication de mélange de polymère avec d'autres additifs, par mélange en milieu fondu des différents composants de la composition.

Ainsi, le composé polyacrylate est avantageusement mélangé avec le polyfluorovinyldène et/ou le polyamide à une température supérieure au point de fusion  
20 du polyacrylate et des autres polymères. Ce mélange est généralement réalisé dans une extrudeuse simple vis ou bi-vis à une température comprise entre 200 et 320°C.

La structure multicouche est obtenue par extrusion ou injection simultanée des différentes couches selon des formes désirées pour former des articles.

Ainsi, les articles dont les parois ont une structure multicouche selon l'invention  
25 sont par exemple, des tubes, conduits destinés avantageusement au transport de fluides liquides tels qu'alcool, carburants, notamment les carburants contenant des composés oxygénés tels que de l'alcool, plus généralement des produits issus de coupes pétrolières, ainsi que les fluides réfrigérants.

Ces articles peuvent être également des corps creux destinés à contenir des  
30 liquides tels que décrits ci-dessus, par exemple des réservoirs de carburant pour moteur à explosion.

Ces articles sont avantageusement obtenus par coextrusion des différentes couches formant leur paroi conformément à l'invention.

Les structures multicouche de l'invention peuvent comprendre plusieurs couches  
35 A et B disposées alternativement.



Elles peuvent également comprendre, en couche externe ou interne des couches réalisées avec un matériau différent de ceux constituant les couches A et B, par exemple le conduit ou réservoir peut comprendre une couche interne réalisée en alcool d'éther vinylique.

5 Par ailleurs, les couches A d'une structure peuvent avoir des compositions différentes, il en est de même pour les couches B.

En outre, certaines couches A ou B, notamment les couches externes peuvent comprendre des charges conductrices du courant électrique pour permettre une dissipation des charges électrostatiques.

10 Enfin, l'épaisseur des couches A et B peut être variable et est avantageusement comprise entre 0,1mm et 1mm.

D'autres buts, avantages et détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et des figures annexées dans lesquelles :

15 - les figures 1a, 1b et 1c sont des vues d'analyse microscopique obtenues par un microscope à balayage électronique des compositions respectivement des exemples 1, 2 et 3, et

- les figures 2a et 2b sont des vues d'analyse microscopique obtenues par un microscope à balayage électronique de la section transversale des parois de tube respectivement des exemples 4 et 9c.

Les structures multicouches de l'invention illustrées dans les exemples ci-dessous sont utilisées pour la fabrication de tubes ou conduits obtenus par coextrusion des différentes couches.

25 Ainsi, les tubes sont obtenus par utilisation d'une machine de coextrusion comprenant trois vis simples d'extrusion présentant un rapport L/D (longueur/diamètre) égal à 35, 30 et 35 correspondant respectivement à la couche externe, la couche centrale et la couche interne.

Les déterminations des caractéristiques des matériaux constituant les différentes couches et les propriétés des tubes fabriqués sont réalisées selon les procédures décrites ci-dessous :

La détermination de la viscosité relative des polyamides est obtenue par dissolution dans une solution d'acide sulfurique à 96% pour obtenir une solution à 0,5% de polymère en poids à 25°C et mesure de la viscosité selon la norme ASTM D-789, ou ISO 307.

35 L'indice de fluidité en milieu fondu (Melt Flow Index ou MFI) du polyfluorovinyldène utilisé est déterminé à 230°C sous une charge de 5000g selon la norme ASTM D 1238 ou ISO 1133.

La perméabilité des tubes fabriqués est évaluée par une méthode statique. Un échantillon de tube de longueur 300 mm est fermé à une de ses extrémités avec un bouchon de NYLON recouvert par une colle résistante au carburant. Le tube est connecté par son autre extrémité à un réservoir de carburant d'une capacité de 25 cm<sup>3</sup>, pour ainsi maintenir constante la composition du carburant dans le tube. Le tube est conditionné en température et en imprégnation de fluide pour ainsi obtenir une mesure directe de la perméabilité. Les essais sont réalisés à 40°C et la diffusion est déterminée par la perte de poids pendant une durée déterminée, par exemple après des durées de 24 heures.

10 Ainsi, la perméabilité correspond à la vitesse de perte de poids de l'échantillon déterminée quand la perte de poids pour des durées successives est constante.

Le carburant utilisé est un carburant normalisé appelé M15 et a la composition pondérale suivante :

- 42,5% de toluène
- 15 - 42,5% d'isooctane
- 15% de méthanol

L'adhérence mécanique entre chaque couche est évaluée par découpe du tube avec une lame métallique selon un angle de coupe de 5° et selon une génératrice du tube, puis application d'une charge de 2,5 kg. Si l'adhérence entre les couches est insuffisante, celles-ci se séparent. Au contraire quand l'adhérence est suffisante, la séparation des couches n'est pas observée ou la ligne de séparation est située dans l'épaisseur d'une couche .

25 Un test de pelage est également mis en oeuvre par utilisation d'un dispositif INSTRON 4025 avec une vitesse de tête de 250 mm/min.

L'adhérence entre les couches de la structure de l'invention, et plus particulièrement la compatibilité entre les matériaux composant deux couches adjacentes est contrôlée par analyse par microscopie à balayage électronique. Ainsi, la distribution des tailles de particules de la phase dispersée, ou l'état de la liaison à l'interface de deux couches sont observées. Pour cette observation, les échantillons de tube sont refroidis dans l'azote liquide et cassés. Après revêtement par une fine couche d'or, les échantillons sont examinés avec un microscope PHILIPS 515.

#### Exemples 1 à 3 : Mode de réalisation d'une couche des structures multicouches

35 Des mélanges de polyamide et polyfluorovinyldène (PVDF) ont été réalisés avec ou sans composés polyacrylate, puis analysés par microscopie selon la méthode décrite ci-dessus, pour démontrer l'effet compatibilisant des composés acrylates.



Un mélange comprenant 20 parts en poids de polyamide PA6/6.36 de viscosité relative égale à 3,2 et 20 parts en poids de PVDF d'indice de viscosité en milieu fondu (MFI) égal à 2 à 230°C sous une charge de 5000 g commercialisé sous le nom commercial SOLEF 61010 par la société SOLVAY est fabriqué par mélange des deux polymères à l'état fondu sans solvant.

Deux autres compositions sont fabriquées en ajoutant respectivement 10 et 20 % en poids par rapport à la composition totale d'un composé polyacrylate dans le mélange décrit ci-dessus. Le composé polyacrylate est un polyméthacrylate comprenant des groupes fonctionnels T époxy et des unités récurrentes de formule (iii) méthylpolyméthacrylate. Ce composé est commercialisé par la société TOUA GOSEI sous la dénomination commerciale RESEDA GP-301.

Certaines propriétés de ces mélanges sont indiquées dans le tableau I ci-joint :

Tableau I

Propriétés	Mélange PA/PVDF (1:1)	Mélange PA/PVDF (1:1) plus 10% de RESEDA GP-301	Mélange PA/PVDF (1:1) plus 20% de RESEDA GP-301
Allongement à la rupture (%)	271	349	351
Résistance à la traction (Mpa)	41	50	53
Résistance aux choc entaillé (IZOD) (J/m)	31	42	51
Tg (°C)	-33 / 65	59	59
Analyse par microscopie	FIG 1a	FIG 1b	FIG 1c

Ces résultats démontrent l'effet compatibilisant du composé polyacrylate pour un mélange PA/PVDF, notamment l'existence d'une seule température de transition vitreuse (Tg).

Cet effet compatibilisant est également démontré par les analyses par microscopie de chacune de ces compositions, illustrant la disparition des nodules de PVDF dans la matrice polyamide.

Exemple 4

Un tube présentant une structure de paroi à deux couches superposées est réalisé avec la machine de coextrusion décrite précédemment.

5        La couche externe est formée à partir d'une composition de polyamides comprenant une partie en poids d'un polyamide PA6 de viscosité relative égale à 3,8 et 2 parties en poids d'un copolyamide 6/6.36 de viscosité relative égale à 3,2. La composition comprend également 30 parties en poids pour 100 parties en poids de polyamide, d'un composé ionomère neutralisé par du zinc et commercialisé par la  
10       société EXXON sous l'appellation commerciale IOTEK 7010, et 8 parties en poids pour 100 parties en poids de polyamide d'un agent plastifiant (N-butyl benzènesulfonamide).

Cette couche externe présente une bonne résistance au craquage, notamment au craquage sous tension dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ . Cette composition possède également une faible absorption du méthanol et une faible perméabilité aux carburants  
15       sans plomb et aux carburants non oxygénés et plus particulièrement au carburant ne contenant pas d'alcool.

La couche interne est constituée par un mélange contenant 80% en poids de fluoropolyvinylidène et 20% en poids d'un composé acrylate. Le fluoropolyvinylidène est commercialisé par la société SOLVAY sous le nom commercial SOLEF 61010 et  
20       présente un indice de fluidité en milieu fondu (MFI) égal à 2 (mesuré à 230°C sous une charge de 5000g). Le composé acrylate est commercialisé par la société TOUA GOSI sous l'appellation RESEDA GP-301.

Les températures d'extrusion sont de 250°C pour la couche externe et 210°C pour la couche interne.

25       Le tube a un diamètre externe de 8 mm et une épaisseur de paroi de 1 mm.

L'épaisseur de la couche externe est de 0,85 mm, celle de la couche interne étant de 0,15 mm.

Exemple 9c

30       A titre de comparaison un tube identique en dimension et structure est réalisé avec une couche externe identique à celle du tube de l'exemple 4, et une couche interne obtenue à partir d'une composition comprenant uniquement du fluoropolyvinylidène, sans agent de compatibilisation. Les conditions d'extrusion sont identiques à celles de l'exemple 4.

35       Une analyse microscopique de la structure de la paroi de chaque tube selon une coupe transversale, représentées aux figures 2a et 2b, montrent clairement que dans le cas de l'exemple 9c il n'existe pas d'adhérence entre les deux couches (Fig. 2b).



Au contraire l'adhérence entre les couches de la paroi du tube de l'exemple 4 est continue (Fig. 2a).

D'autres caractéristiques telles que la perméabilité aux carburants, la cohésion de la structure sont indiquées dans le tableau II ci-dessous.

5

#### Exemple 5

Un tube comprenant une structure de paroi à 3 couches superposées et coextrudées est réalisé avec des couches externe et interne de compositions identiques à celles de l'exemple 9c mais d'épaisseurs différentes, et selon des conditions d'extrusion identiques à celles de l'exemple 4.

La couche intermédiaire centrale ou couche adhésive est constituée par un mélange comprenant une partie en poids de polyamide 6/6.36 de viscosité relative égale à 3,2 et une partie en poids de fluoropolyvinylidène décrit précédemment. Ce mélange comprend également 20 parties en poids pour 100 parties de mélange PA/PVDF d'un composé polyacrylate RESEDA GP-301.

15

Les caractéristiques de perméabilité et de cohésion de la paroi du tube sont indiquées dans le tableau II ci-dessous.

#### Exemple 6

Un tube avec une structure à trois couches coextrudées similaire à celle de l'exemple 5 a été réalisé. Toutefois, la couche intermédiaire centrale ou adhésive est obtenue à partir d'une composition constituée par un mélange de 80% en poids de PVDF tel que décrit dans les exemples précédents et de 20% en poids d'un agent compatibilisant polyacrylate, RESEDA GP-301.

20

Les propriétés de ce tube sont également indiquées dans le tableau II ci-dessous.

A titre comparatif, les propriétés de perméabilité et éventuellement de cohésion de la paroi ont été évaluées pour des tubes dont la paroi est constituée respectivement par une seule couche d'une composition polyamide correspondant à celle de la couche externe du tube de l'exemple 4 (exemple 7c), par une seule couche d'une composition de PVDF correspondant à celle de la couche interne de l'exemple 5 (exemple 8c), et par une structure deux couches coextrudées dont la couche externe est obtenue à partir d'une composition polyamide identique à celle de la couche externe de l'exemple 4 et la couche interne est obtenue à partir d'une composition PVDF identique à celle de la couche interne de l'exemple 5 (exemple 9c).

35

Exemple 10

D'autres exemples ont été réalisés avec une couche externe en polyamide de composition identique à celle de l'exemple 4 mais l'élastomère est un composé commercialisé par la société EXXON sous le nom EXXELOR 8013, la couche interne est  
5 réalisée avec un homopolymère fluoropolyvinylidène commercialisé par la société SOLVAY sous le nom commercial SOLEF 1009.

La couche intermédiaire est un mélange d'un copolyamide PA 6/6.36, d'un fluoropolyvinylidène commercialisé par la société SOLVAY sous le nom SOLEF 35108 et  
10 le composé acrylate RESEDA GP6301 utilisé à l'exemple 4. La teneur pondérale de ces différents composants est celle indiquée à l'exemple 5.

Exemple 11

15 Un tube identique à celui de l'exemple 5 est réalisé avec une couche externe réalisé avec un polyamide (PA 6 contenant 28 % élastomère Exxelor 8013 et 7 % de plastifiant N-butylbenzènesulfonamide et une couche interne en PVDF "SOLEF 1009". La couche intermédiaire est obtenue à partir d'un mélange PVDF, PA 6, composé acrylate.

Le PVDF est un copolymère polyfluorovinylidène commercialisé par la société  
20 SOLVAY sous le nom commercial SOLEF 35108.

Le composé acrylate est le composé RESEDA GP-301.

Les propriétés de ces différents tubes sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :



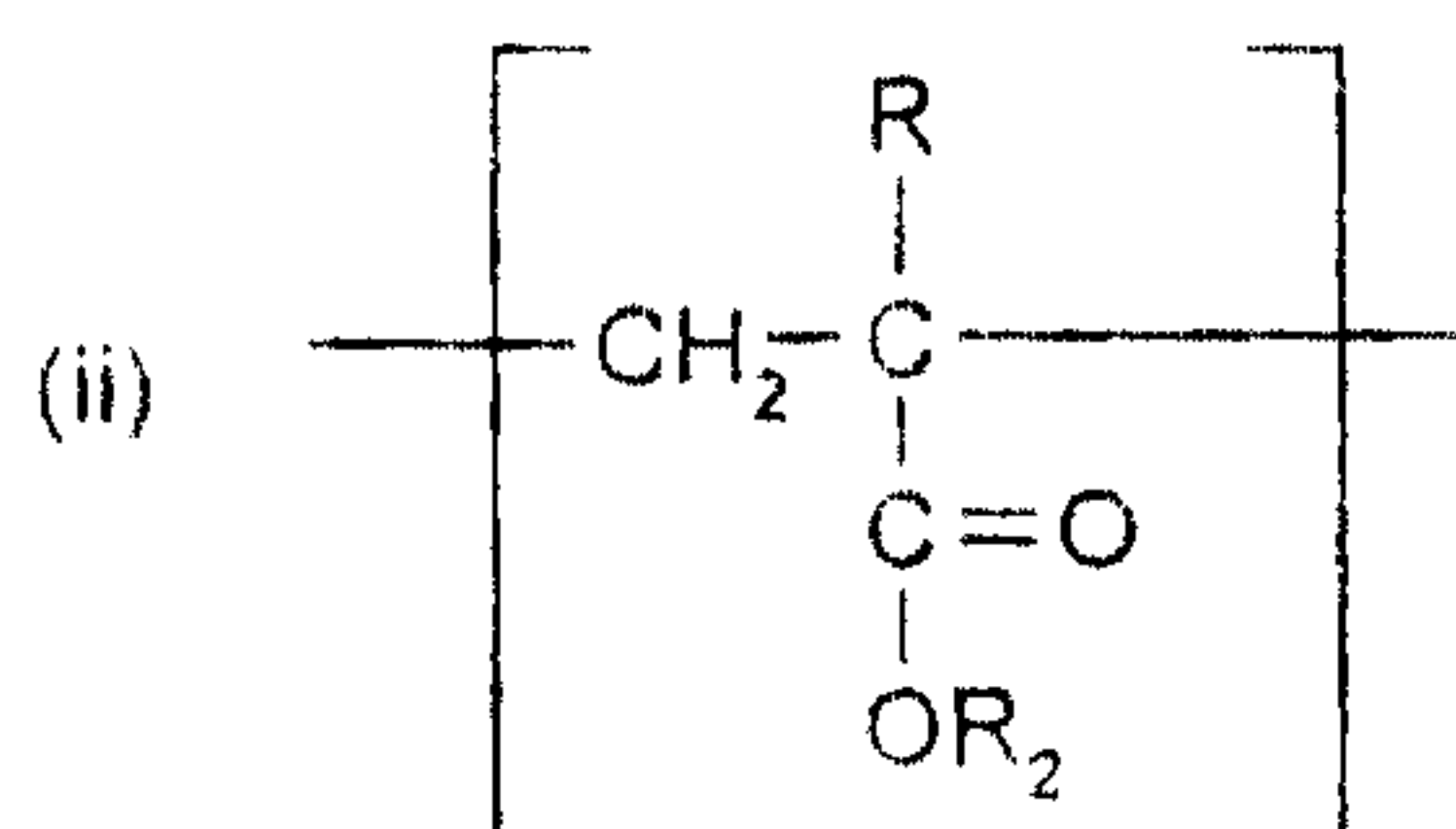
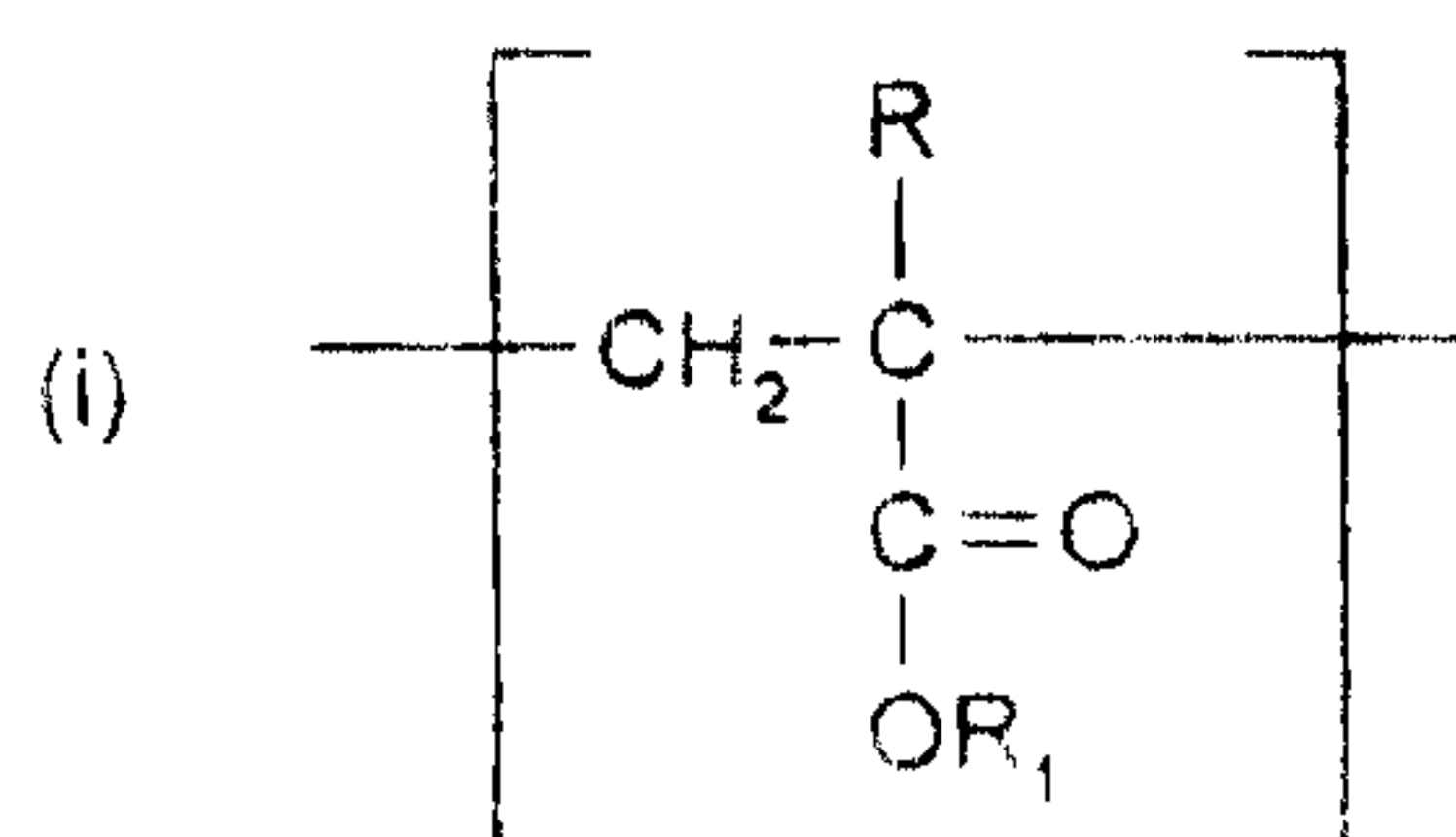
Tableau II

Exemple	Composition des couches (e : épaisseur en mm)		Perméabilité (g/m <sup>2</sup> *24 h) à 40°C	Adhérence entre les couches
4	Externe : Interne :	Polyamides (e : 0,85) PVDF/RESEDA (e:0,15)	80	Bonne
5	Externe : Centrale : Interne :	Polyamides (e : 0,85) PA/PVDF/RESEDA (0,1) PVDF ( e : 0,10)	< 40	Bonne
6	Externe : Centrale : Interne :	Polyamides (e : 0,80) PVDF/RESEDA (e :0,1) PVDF ( e : 0,10)	< 40	Bonne
7c	Polyamides (e : 1,0)		290	--
8c	PVDF (e : 0,1)		50	--
9c	Externe : Interne :	polyamides (e : 0,85) PVDF (e : 0,15)	110	nulle
10	Externe : Centrale : Interne :	polyamide (e : 0,8) PA/PVDF/RESEDA (e : 0,1) PVDF (e : 0,1)	9	bonne
11	Externe : Centrale : Interne :	polyamide (e : 0,8) PA/PVDF/RESEDA (e : 0,1) PVDF (e : 0,1)	9	excellente

- 5 Les compositions conformes à l'invention présentent également une bonne résistance aux craquages dans les solutions de sel. (Cette résistance est déterminée par le test ZnCl<sub>2</sub> décrit dans la norme internationale SAE.J.844 émise en juin 1963 et révisée le 12 juin 1990).

## REVENDECATIONS

1. Structure multicouche comprenant au moins une couche (A) formée à partir d'une composition à base de polyamide et au moins une couche (B) adjacente formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinylidène, caractérisée en ce que la composition à base de polyamide et/ou la composition à base de polyfluorovinylidène comprennent un composé polyacrylate comprenant les unités récurrentes de formules suivantes :

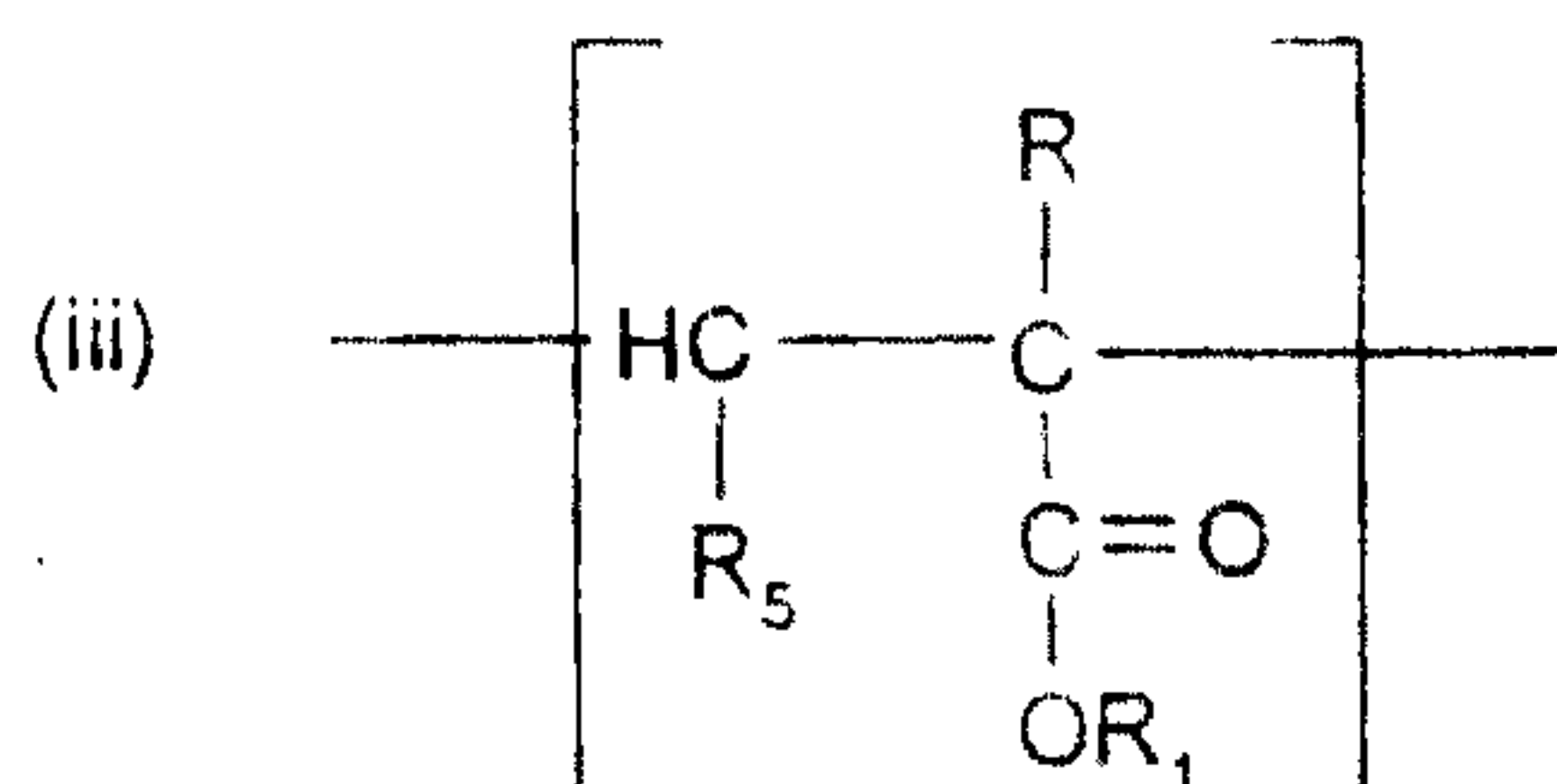


dans lesquelles :

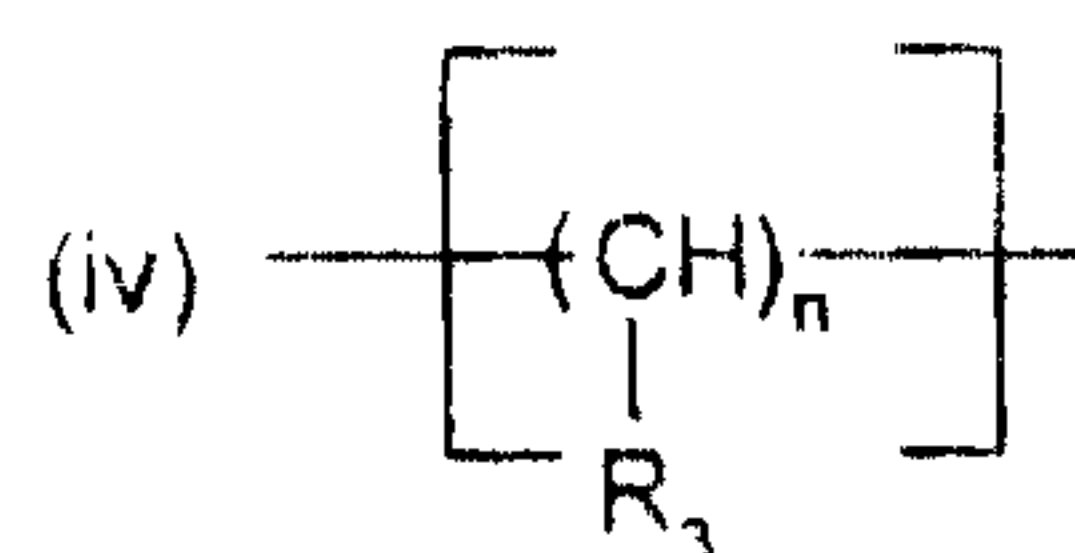
R, R<sub>1</sub> : identiques ou différents, représentent des groupements alkyles comprenant de 1 à 12 atomes de carbone,

- 15 R<sub>2</sub> : est un radical de formule R<sub>4</sub>-T dans laquelle R<sub>4</sub> est un radical alkyle, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, et T représente un groupe fonctionnel amine, époxy, acide ou anhydride

et le composé polyacrylate comprenant ou non des unités récurrentes de formule:



et/ou





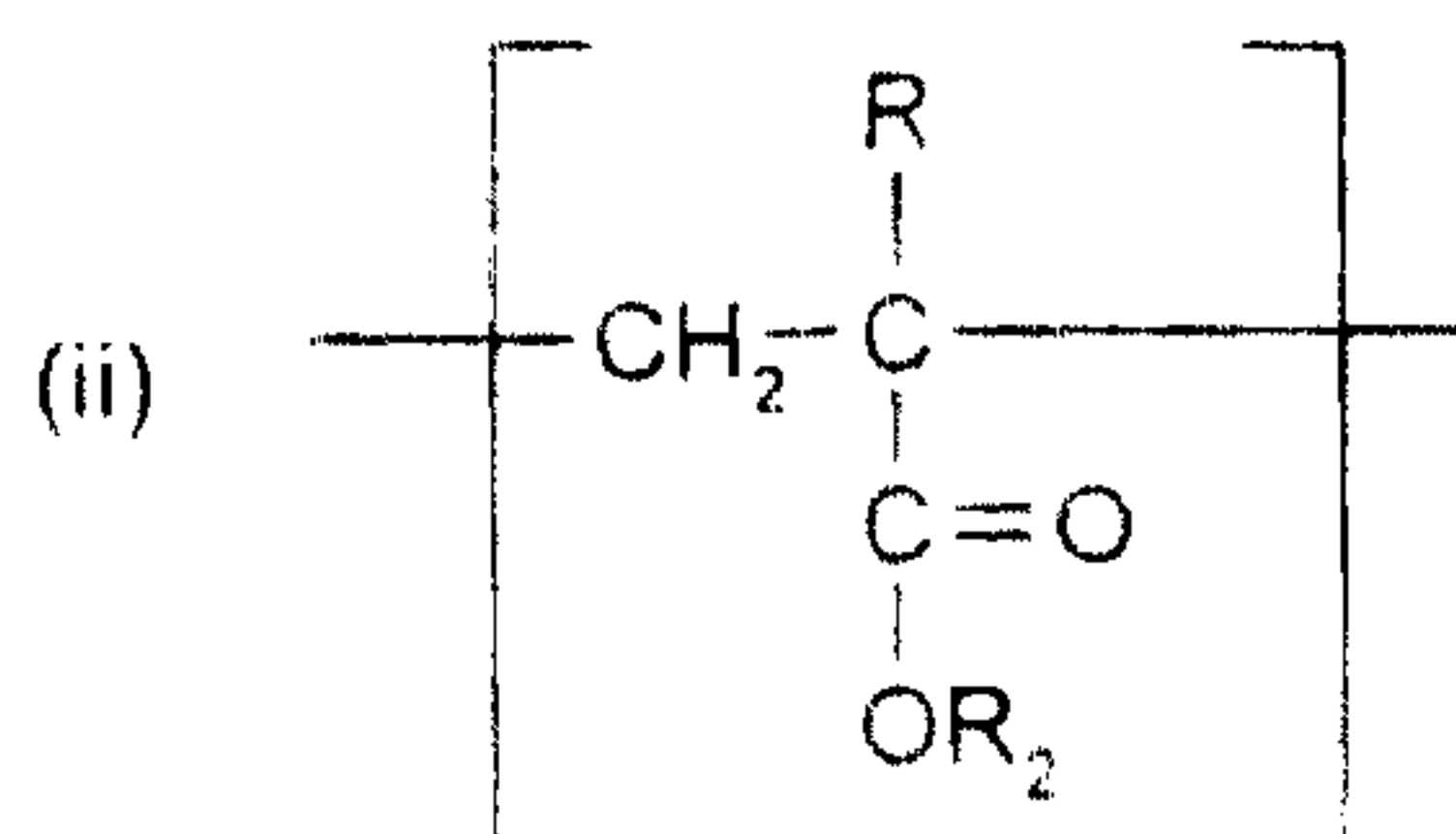
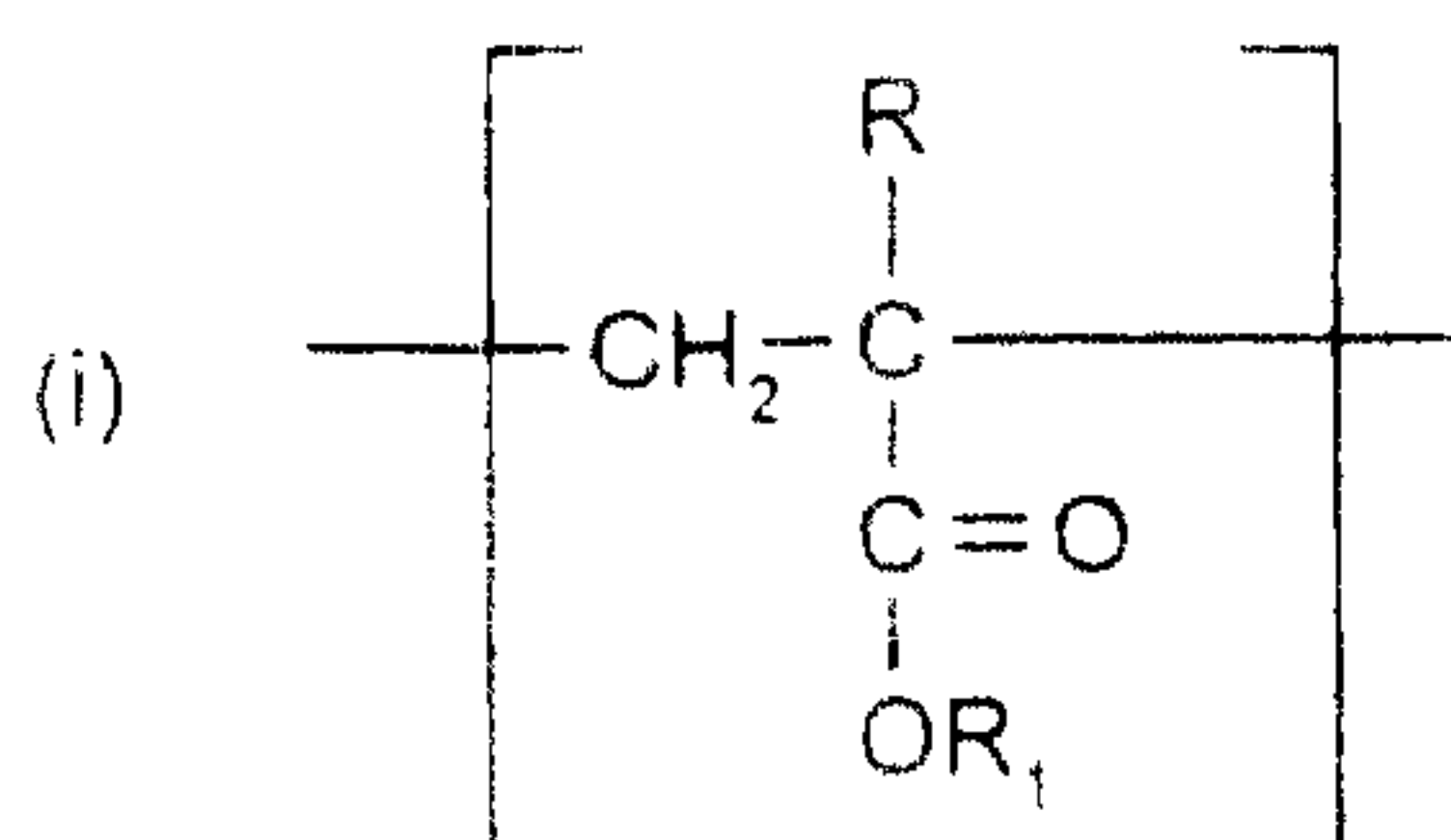
R<sub>5</sub> représente une chaîne polyalkyl(méth)acrylate

R<sub>3</sub> représente un radical alkyl comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

n : est un nombre entier compris entre 1 et 4.

2. Structure multicouche comprenant au moins une couche (A) formée à partir d'une composition à base de polyamide et au moins une couche adjacente (B) formée à partir d'une composition à base de polyfluorovinylidène, caractérisée en ce qu'elle comprend une couche intermédiaire (C) adhésive disposée entre les couches (A) et (B), ladite couche (C) étant formée à partir d'une composition comprenant au moins un composé polyacrylate comprenant des unités récurrentes de formules suivantes :

10



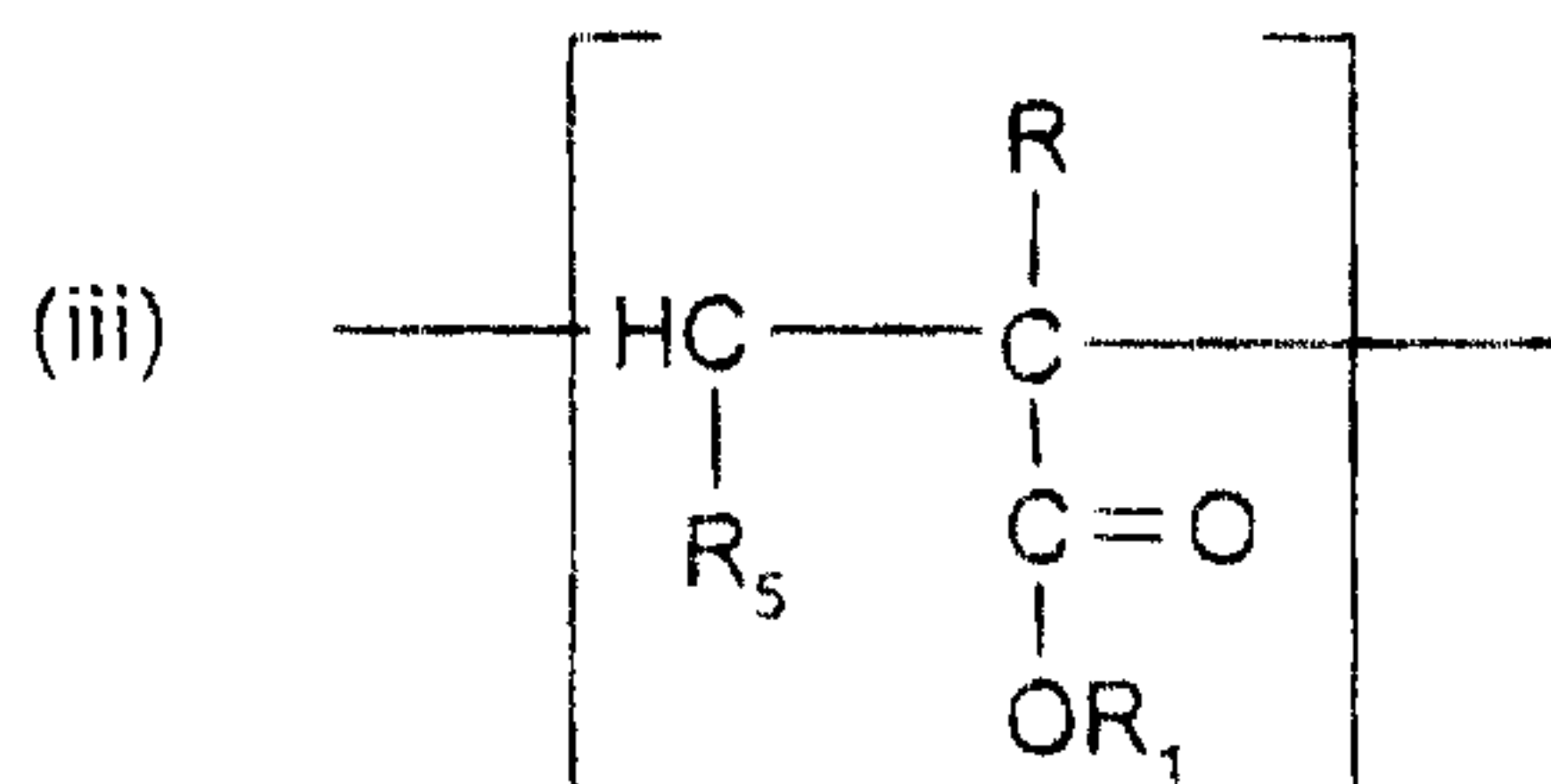
dans lesquelles :

R, R<sub>1</sub> : représentent des groupements alkyles comprenant de 1 à 12 atomes de carbone,

15

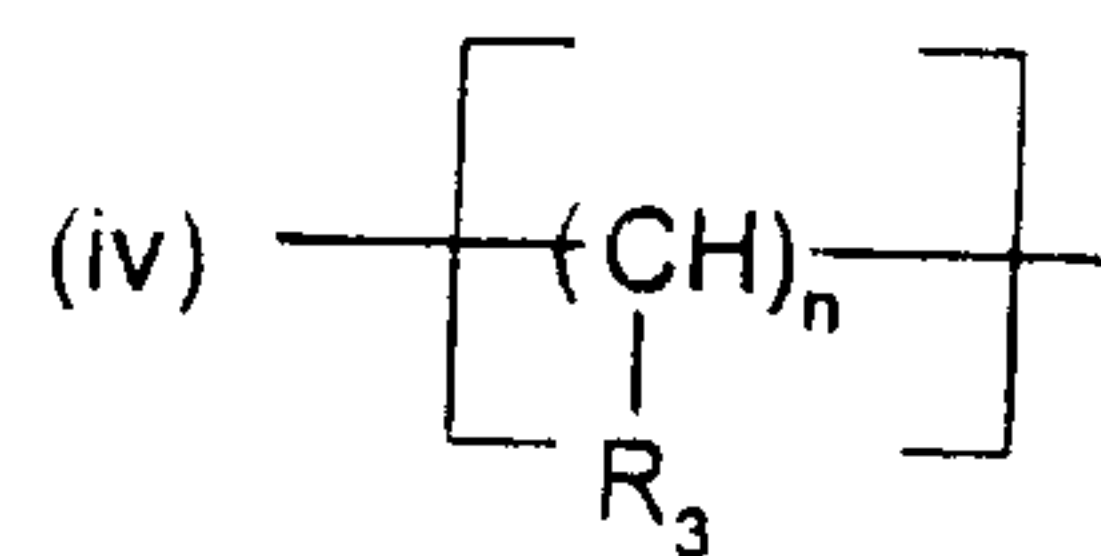
R<sub>2</sub> : est un radical de formule R<sub>4</sub>-T dans laquelle R<sub>4</sub> est un radical alkyle, aryle, arylalkyle ou alkylaryle, et T représente un groupe fonctionnel amine, époxy, acide ou anhydride

et le composé polyacrylate comprenant ou non des unités récurrentes de formule:



20

et/ou



dans laquelle

R<sub>5</sub> représente un chaîne polyalkyl(méth)acrylate

R<sub>3</sub> représente un radical alkyl comprenant de 1 à 6 atomes  
10 de carbone,

n: est un nombre entier compris entre 1 et 4.

3. Structure selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle constitue les parois d'un article creux.

4. Structure selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'article creux est choisi du groupe comprenant un tube, un conduit, et un réservoir.

5. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polyamide  
20 est choisi parmi les polyamides et copolyamides aliphatiques.

6. Structure selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le groupe comprenant PA 4.6; PA 6.6; PA 6.12; PA 6.10; PA 6; PA 11; PA 12; PA 6.36; PA 6/6.36 et les mélanges de ces polyamides.



7. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyamide est un mélange de PA 6 et de copolyamide 6/6.36.

8. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'expression T de la formule R<sub>4</sub>-T représente une fonction époxy.

9. Structure selon la revendication 8, caractérisée en ce que le radical R<sub>2</sub> est le radical glycidyle.

10 10. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la concentration en radical fonctionnel T dans le composé polyacrylate est comprise entre 0,1 meq/g et 1 meq/g de composé polyacrylate.

11. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé polyacrylate comprend des unités récurrentes de formule (iii) dans laquelle R<sub>5</sub> est une chaîne méthylpolyméthacrylate.

20 12. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé polyacrylate est présente dans la composition à base de polyfluorovinylidène selon une concentration pondérale comprise entre 5% et 25% de composé polyacrylate par rapport au poids de composition.

13. Structure selon la revendication 12, caractérisée en ce que la concentration en composé polyacrylate est comprise entre 10 et 20%.

14. Structure selon l'une quelconque des revendications 2 à 13, caractérisée en ce que la couche intermédiaire (C) comprend un polyfluorovinylidène et/ou un polyamide.

15. Structure selon l'une quelconque des revendications 2 à 14, caractérisée en ce que la couche  
10 intermédiaire (C) a la composition pondérale suivante:

5% - 100% de composé acrylate

0% - 95% de polyfluorovinylidène

0% - 90% de polyamide,

et quand le polyamide est présent dans la couche C, la concentration pondérale en fluoropolyvinylidène est supérieure à 5%, la somme de ces concentrations étant égale à 100%.

16. Structure selon l'une quelconque des revendications 2 à 15, caractérisée en ce que la  
20 composition formant la couche (A) comprend un polyacrylate défini selon la revendication 1.

17. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que la composition polyamide formant la couche (A) comprend un plastifiant.

18. Utilisation de structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour la



fabrication de conduits ou récipients destinés à contenir les carburants.

19. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle lesdits carburants sont des carburants oxygénés.

20. Utilisation selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que les conduits sont des conduits de carburants pour moteur à combustion.

21. Utilisation de structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour la  
10 fabrication de corps creux par coextrusion des couches de la dite structure.

1/2

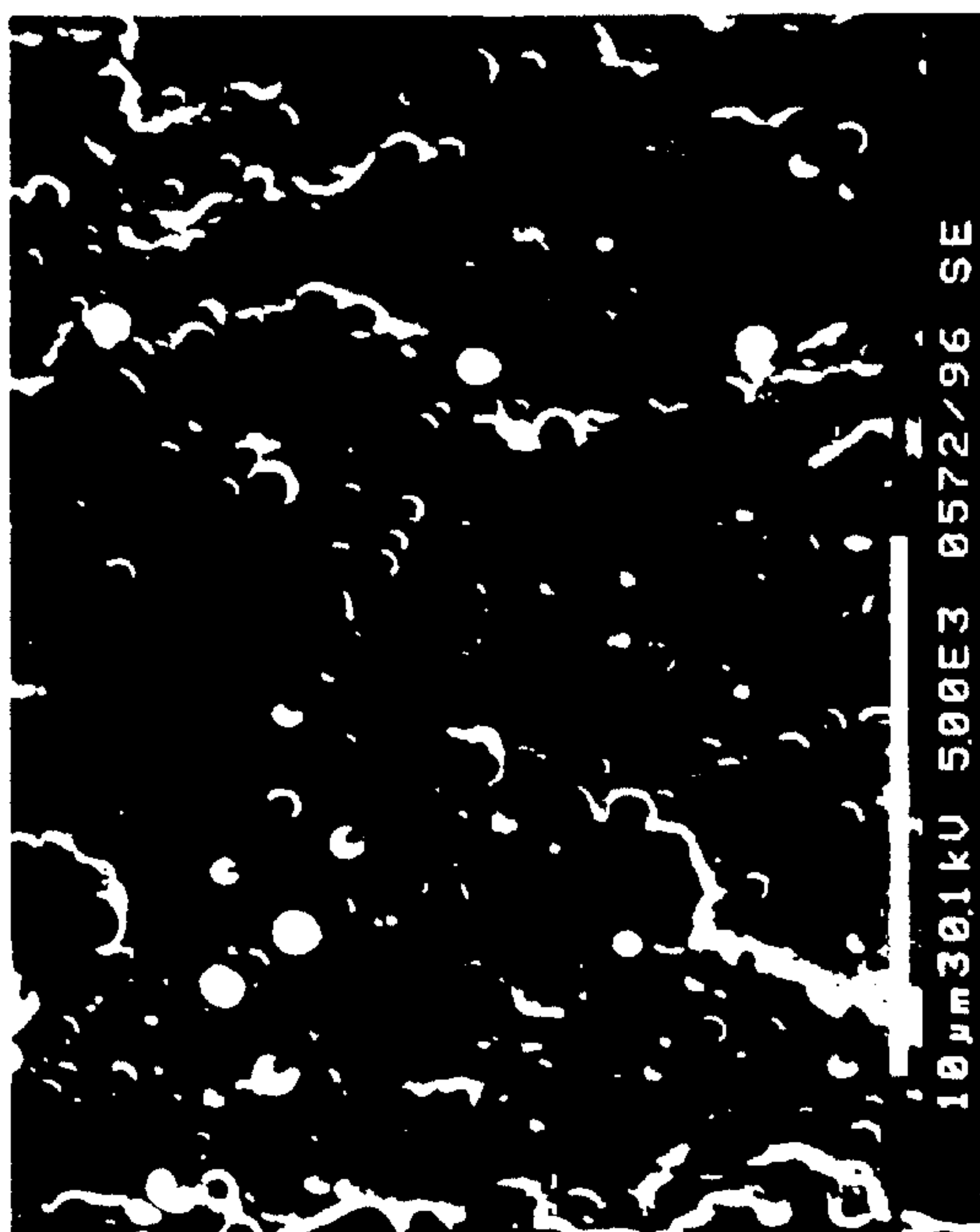


FIG. 1b

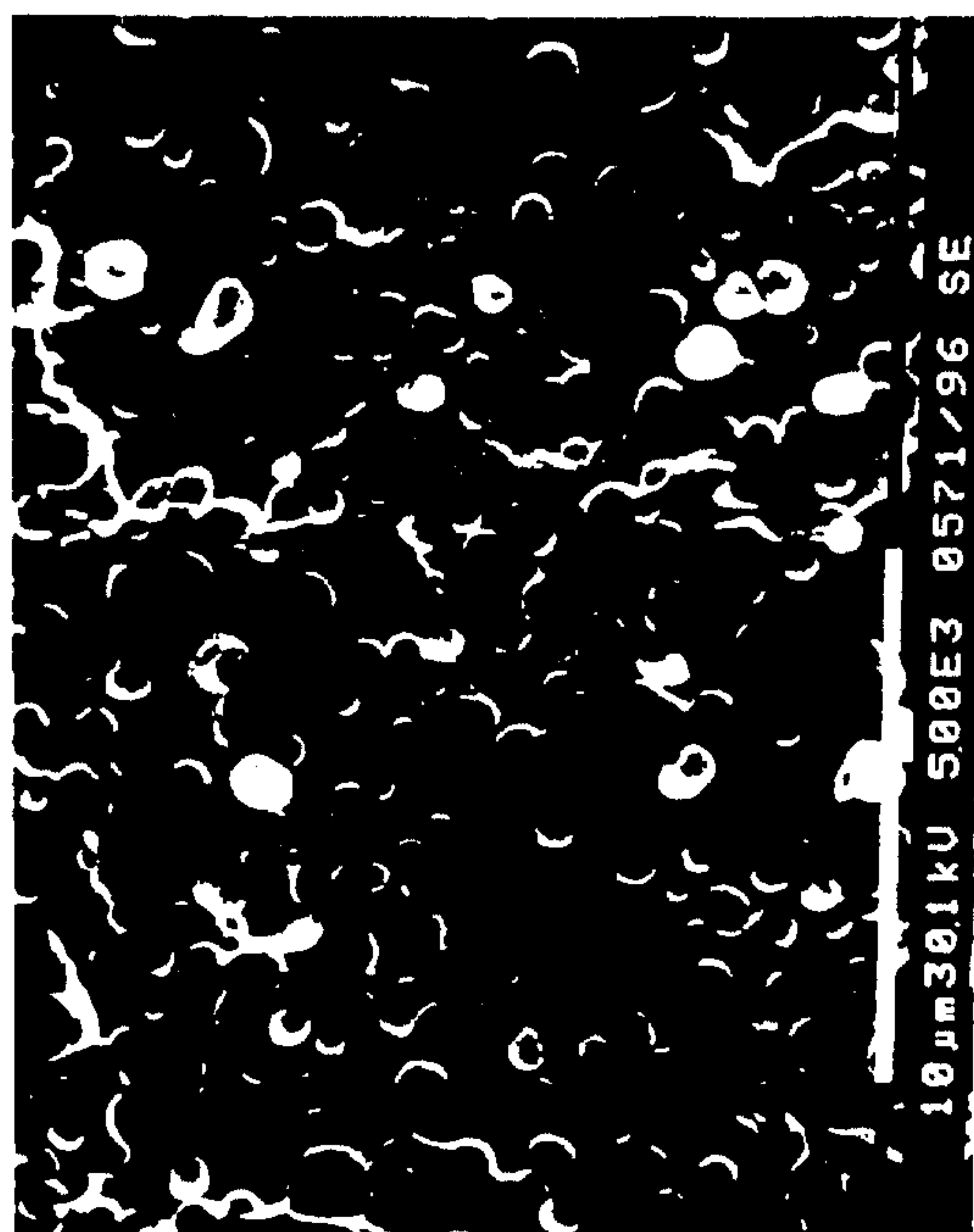


FIG. 1a



FIG. 1c



2/2

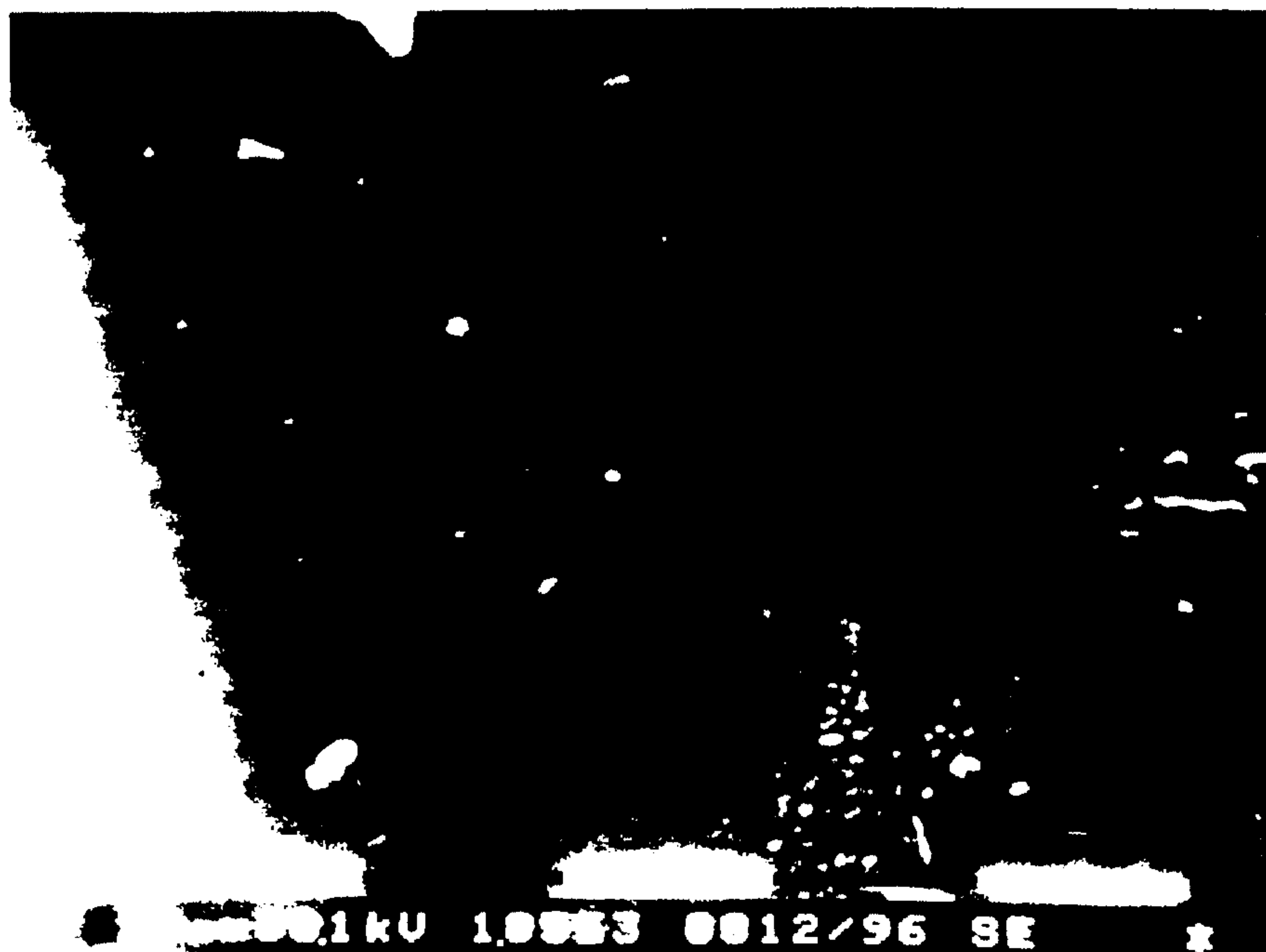


FIG. 2a



FIG. 2b