

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2006 (26.01.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/008357 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B32B 27/34, C08K 5/20, B29C 45/16

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/001405

(22) Date de dépôt international : 8 juin 2005 (08.06.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0406756 22 juin 2004 (22.06.2004) FR

(71) Déposant : **ARKEMA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs: **MONTANARI, Thibault**; 25, rue Gaston
Follope, F-27300 Bernay (FR). **LACROIX, Christophe**;
7 rue des Fontaines, F-78124 Mareil sur Mauldre (FR).
SILAGY, David; 6 rue d'Avranches, F-27000 Evreux
(FR). **MAUFFREY, Jocelyn**; Hameau St-Lambert,
F-27410 Beaumesnil (FR). **BAUMERT, Martin**; 6 par
Maubuisson, F-27470 Serquigni (FR). **KERVENNAL,**
Roparz; 27, Rue Tevennec, F-29100 Douarnenez (FR).

(74) Mandataire : **NEEL, Henry**; Arkema, Département Pro-
priété Industrielle, 4-8, cours Michelet - La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYAMIDE-BASED MULTI-LAYER STRUCTURE WHICH IS USED TO COVER SUBSTRATES

(54) Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE A BASE DE POLYAMIDE POUR RECOUVRIR DES SUBSTRATS

(57) Abstract: The invention relates to a polyamide-based multi-layer structure comprising the following successive layers, namely: an upper transparent polyamide layer derived from the condensation of (i) a lactam or an alpha-omega-amino acid having at least 9 carbon atoms or (ii) a diamine and a diacid, at least one of which has at least 9 carbon atoms; a lower layer which can adhere to the substrate; and, optionally, an intermediary binding layer (known as the central layer) which is disposed between the upper layer and the lower layer, the thermomechanical behaviour (stiffness as a function of temperature) of each of said layers being sufficiently similar so that the structure can be easily shaped in response to temperature. The invention also relates to objects comprising substrates covered with said structures, whereby the lower layer is disposed against the substrate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamide et comprenant successivement une couche supérieure en polyamide transparent provenant de la condensation: soit d'un lactame ou d'un alpha-omega-aminoacide ayant au moins 9 atomes de carbone, soit d'une diamine et d'un diacide, l'un au moins ayant au moins 9 atomes de carbone, une couche inférieure capable d'adhérer sur le substrat, éventuellement une couche intermédiaire (appelée aussi couche centrale) de liant disposée entre la couche supérieure et la couche inférieure, chacune des couches présentant un comportement thermomécanique (rigidité en fonction de la température) suffisamment proche pour permettre à la structure d'être aisément mise en forme sous l'effet de la température. L'invention concerne aussi les objets constitués de ces substrats recouverts de ces structures, la couche inférieure étant disposée contre le substrat.

WO 2006/008357 A1

STRUCTURE MULTICOUCHE À BASE DE POLYAMIDE POUR RECOUVRIR DES SUBSTRATS

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamide pour recouvrir des substrats. Cette structure multicouche esthétique et résistante, préalablement ou non mise en forme par thermoformage, destinée à être associée / solidarisée à un substrat (typiquement rigide) au cours d'une opération de surmoulage ou de lamination ou autre. Elle comprend une couche (ou face) supérieure et une couche (ou face) inférieure, c'est la couche inférieure qui est disposée contre le substrat. La structure est aussi appelée film ou feuille quand son épaisseur est au plus de l'ordre de 0,5 à 1 mm. La structure est disposée dans un moule d'injection, la couche supérieure étant disposée du côté de la paroi du moule puis on injecte la substrat à l'état fondu du côté de la couche inférieure. La structure peut être thermoformée avant d'être disposée dans le moule. Après refroidissement et ouverture du moule on récupère le substrat recouvert de la structure.

[Le problème technique]

Cette structure multicouche doit posséder tous les avantages suivants :

Avoir une face supérieure présentant un bel aspect de surface, par exemple très brillant ou au contraire mat, c'est à dire avoir une face supérieure apte à bien prendre le grain ou à bien rendre les états de surface, c'est à dire apte à devenir lisse et brillante (au contact d'une paroi métallique polie de moule suffisamment chaude) ou à devenir mat et grainée (au contact d'une paroi métallique mat ou grainée de moule suffisamment chaude), ou à prendre un aspect brossé. Typiquement et préférentiellement, l'aspect de surface est donné lors de la fabrication de l'objet, préférentiellement lors de la dernière étape en température ($T^\circ > T_g$), par exemple lors du surmoulage de la feuille.

Avoir une face supérieure présentant un beau rendu de couleur (donc bien transparent pour que la couleur sous-jacente présente un effet de profondeur et un rendu vernis).

Avoir une face supérieure résistante à l'agression mécanique : choc, abrasion (sable, brosse de lavage), coup, coupure ; (éventuellement même réparable / rebrillantable par le biais d'un flammage de surface). Cette

résistance s'entend du point de vu d'une faible perte de matière comme du point de vue esthétique, c'est à dire que l'agression mécanique est peu visible, par exemple pas d'effilochage.

5 Avoir une face supérieure résistante à l'agression chimique et au stress cracking. La résistance à l'agression chimique veut dire par exemple une résistance aux produits et solvants de nettoyage, aux huiles telles que par exemple les huiles des moteurs d'automobiles, au liquide de lave glace des automobiles, et aux liquides de batterie.

10 Avoir une face supérieure résistante (faible jaunissement, préservation de la tenue mécanique) à l'agression du rayonnement solaire UV.

Avoir une face supérieure pouvant être ultérieurement réparée, plus précisément re-brillantée par une simple opération de chauffe superficielle, par exemple à l'aide d'un flammage, cet avantage est préféré mais pas obligatoire.

15 Avoir un comportement thermomécanique propice au thermoformage, notamment en étant facilement déformable à chaud tout en étant en dessous de son point de fusion.

Avoir une face supérieure qui ne se déforme pas rédhibitoirement sous l'effet d'un environnement chaud.

20 Avoir une face supérieure qui ne se déforme pas rédhibitoirement sous l'effet de l'humidité, et dont les propriétés physiques et chimiques varient modérément en fonction de l'humidité.

25 Avoir un face inférieure apte à adhérer à un substrat, ce dernier étant typiquement introduit par une étape de surmoulage, ce substrat étant typiquement du PP, du PA6 ou un polymère styrénique tel que l'ABS, lesquels sont typiquement renforcés par des fibres de verre ou des charges minérales. Ce substrat est nécessaire pour obtenir une pièce finie suffisamment rigide (aile de carrosserie, cache moteur, partie de tableau de bord). D'autres substrats et d'autres techniques d'association peuvent également être envisagés ; par exemple concernant les substrats on peut citer des composites, des fibres, des mats, des treillis métalliques. Par exemple concernant des techniques
30 d'association de la feuille avec ces substrats, on peut citer la lamination.

Avoir une feuille dont l'ensemble des couches adhèrent bien et durablement entre-elles.

Avantageusement mais pas obligatoirement la face supérieure peut être décorée par sublimation (voire par autre procédé).

- 5 Avantageusement mais pas obligatoirement la face inférieure peut être décorée par sublimation ou par sérigraphie (voire par autre procédé).

[L'art antérieur]

10 L'art antérieur a décrit des pièces d'aspect dont la face externe (appelée aussi face supérieure) est constituée d'un polymère amorphe tel le polycarbonate (PC), le PMMA, le MABS (copolymère du MMA, de l'acrylonitrile, du butadiène et du styrène). Ces pièces ont une mauvaise résistance chimique, une mauvaise tenue au stress-cracking et une mauvaise tenue UV.

15 L'art antérieur a décrit des pièces d'aspect dont la face externe est constituée d'une peinture et/ou d'un vernis. La tenue au choc est meilleure que dans l'art antérieur précédent mais il y a un problème de solvant lié au vernis.

20 L'art antérieur a décrit des pièces d'aspect dont la face externe est constituée d'un polymère semi-cristallin de type PA6, PA6-6 et leurs alliages. L'aspect de surface est inesthétique, il y a de trop grandes variations dimensionnelles due à la forte reprise en eau des polyamides en C6. De plus la résistance au ZnCl₂ de ces PA est limitée.

25 L'art antérieur a décrit des pièces d'aspect dont la face externe est constituée d'un polymère semi-cristallin de type PVDF et ses alliages avec le PMMA. Cependant ces produits sont inaptes à bien prendre le grain et à bien rendre les états de surface, de plus la résistance à la rayure est moins bonne que celle d'un polyamide.

30 L'art antérieur a décrit des pièces d'aspect dont la face externe est constituée d'un polymère semi-cristallin de type polypropylène, polyacétal (POM), PBT et leurs alliages. L'aspect de surface est inesthétique, la tenue chimique est moyenne.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une structure multicouche à base de polyamide et comprenant successivement :

- 5 une couche supérieure en polyamide transparent provenant de la condensation:
soit d'un lactame ou d'un alpha-omega-aminoacide ayant au moins 9 atomes de carbone,
soit d'une diamine et d'un diacide, l'un au moins ayant au moins 9 atomes de carbone,
- 10 une couche inférieure capable d'adhérer sur le substrat,
éventuellement une couche intermédiaire (appelée aussi couche centrale) de liant disposée entre la couche supérieure et la couche inférieure,
chacune des couches présentant un comportement thermomécanique (rigidité en fonction de la température) suffisamment proche pour permettre à la
- 15 structure d'être aisément mise en forme sous l'effet de la température.

La couche supérieure est en polyamide(s) hautement carboné(s) pour limiter la reprise en eau, les variations dimensionnelles et améliorer la tenue chimique. Avantageusement il est très transparent (aspect). On entend par très

20 transparent une transparence $\geq 80\%$ de transmission lumineuse sur un objet d'épaisseur 2mm à une longueur d'onde de 560nm (cf ISO 13468). On entend par transparent une transparence $\geq 50\%$ de transmission lumineuse sur un objet d'épaisseur 2mm à une longueur d'onde de 560nm (cf ISO 13468). De préférence il est semi-cristallin ce qui procure une bonne tenue chimique,

25 une résistance aux UV, et une tenue à l'abrasion. Il est suffisamment ductile et souple sur une large plage de températures (choc, thermoformabilité, prise de grain ou de poli), et néanmoins suffisamment rigide (tenue rayure), et néanmoins ayant un point de fusion (ou à défaut une température de transition vitreuse) suffisamment haute pour ne pas rédhibitoirement fluer sous l'effet

30 d'une température élevée. On préfère tout particulièrement un PA micro-cristallin transparent (par exemple les compositions décrites dans les brevets EP 1227131 et EP 1227132) car il présente en plus de l'avantage de la

transparence totale, l'avantage d'offrir un très bel état de surface et qui reproduit nettement plus fidèlement l'état de surface du moule. Si le moule est poli l'état de surface final sera très poli, lisse et brillant. Si le moule est mat, l'état de surface final sera mat. Si le moule est grainé, l'état de surface final sera grainé. Si le moule est brossé, l'état de surface final sera brossé. On a donc l'avantage de pouvoir particulièrement bien rendre des état de surface tels que par exemple de métaux et de bois.

La couche inférieure est soit de même nature que le substrat (donc adhèrera à chaud ou en fondu sur ce substrat) soit susceptible d'adhérer chimiquement ou physiquement avec ce substrat. Le substrat pouvant être par exemple soit du PP, soit du PA6 ou PA66, soit un polymère styrénique tel que de l'ABS. on peut encore citer les thermodurcissables et les composites (par exemple epoxy + fibre de verre), les tissés ou non-tissés en fibres (de verre, de carbone ou autre), les treillis métalliques ; les substrats peints par des laques et peintures (époxy, polyuréthane..).

La couche intermédiaire éventuelle de liant facilite l'adhésion des couches supérieure et inférieure. Cette couche intermédiaire n'étant pas indispensable si la couche inférieure et/ou supérieure sont formulées de telle sorte qu'il y ait adhésion directe entre elles.

Chacune des couches présente un comportement thermomécanique (rigidité en fonction de la température) suffisamment proche pour permettre à la structure d'être aisément mise en forme sous l'effet de la température (thermoformage ou formage durant le surmoulage), et pour ne pas se déformer de façon rédhibitoire lors de la vie ultérieure de la pièce. Ce comportement est défini par DMA ("dynamic mechanical analyse" ou "analyse mécanique dynamique" ou leur module de flexion mesuré aux températures considérées (ISO178). Avantagusement les températures de fusion ou de transition vitreuse des différentes couches ont un écart de l'ordre de 25 à 50°C au plus. Si une des couches ne répond pas suffisamment à ces critères favorables, alors on en mettra une épaisseur suffisamment faible pour que son comportement ait une influence suffisamment faible sur le comportement de la structure multicouche. A signaler qu'en cas de différence de

comportement thermomécanique un peu trop prononcée, on pourra jouer en augmentant l'épaisseur relative d'une des couches pour que le comportement thermomécanique de celle-ci prime dans la structure.

Les structures sont réalisées préférentiellement par extrusion calandrage (épaisseur de 50 à 3000 μm), ou par extrusion cast (appelé encore film casting ; 5 épaisseur de 10 à 500 μm) ou par extrusion soufflage de gaine (épaisseur 10 μm à 300 μm). Ces structures sont ensuite typiquement thermoformées (si suffisamment épaisses et si les étapes avals le requièrent). Les structures sont ensuite typiquement placées dans un moule d'une presse à injection (ces 10 structures ayant été ou pas préalablement thermoformées, ce thermoformage est préférable dans le cas de structures assez épaisses) et le substrat est alors surmoulé sur la structure. Le surmoulage est le procédé typique, mais d'autres procédé d'assemblage du film et du substrat peuvent être considérés.

L'invention concerne aussi les objets constitués de ces substrats 15 recouverts de ces structures, la couche inférieure étant disposée contre le substrat.

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du polyamide de la couche supérieure, selon une
20 **première forme** on peut citer les polyamides qui résultent de la condensation d'au moins une diamine choisie parmi les diamines aliphatiques, aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,
d'au moins un diacide parmi les diacides aliphatiques, aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,
25 l'un au moins de la diamine et du diacide étant aromatique, arylaliphatique ou cycloaliphatique.

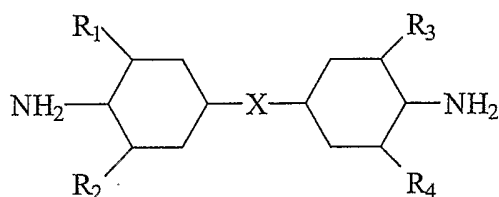
A titre d'exemple de cette première forme (type 1) on peut citer les polyamides provenant de la condensation d'au moins un diacide aromatique, d'une diamine et éventuellement d'un lactame (ou d'un alpha-omega- 30 aminoacide). Le diacide aromatique peut être choisi parmi l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique. De tels polyamides sont décrits dans les brevets EP313436, EP553581, EP550308 et EP550315. Ces polyamides sont en

général amorphes, ils peuvent être faiblement cristallins s'ils contiennent une proportion importante de monomère aliphatique.

On peut encore citer à titre d'exemple de cette première forme (type 2) les polyamides amorphes transparents qui résultent de la condensation :

- 5 d'au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,
d'un diacide aliphatique ayant au moins 8 et avantageusement au moins 9 atomes de carbone.

10 Les diamines cycloaliphatiques comprenant deux cycles cycloaliphatiques sont préférées. Ces diamines répondent à la formule générale (I)



15 dans laquelle

R1 à R4 représentent des groupements identiques ou différents choisis parmi un atome d'hydrogène ou des groupements alkyles de 1 à 6 atomes de carbone et X représente soit une liaison simple, soit un groupement divalent constitué:

- 20 d'une chaîne aliphatique linéaire ou branchée de 1 à 10 atomes de carbone,
d'un groupement cycloaliphatique de 6 à 12 atomes de carbone,
d'une chaîne aliphatique linéaire ou branchée de 1 à 10 atomes de carbone, substituée par des groupements cycloaliphatiques des 6 à 8 atomes de carbone
25 d'un groupement de 8 -12 atomes de carbone constitué d'un dialkyle, linéaire ou branché, avec un groupement cyclohexyle ou benzyle.

A titre d'exemple on peut citer la 4,4'-methylene-bis(cyclohexylamine) ou p-bis(aminocyclohexyl)methane souvent décrite sous le nom de PACM. On peut encore citer la 2,2'-diméthyl-4,4'méthylène-bis(cyclo-hexyl-amine) ou Bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane souvent décrite sous le nom de
5 BMACM. A titre d'exemple de polyamide on peut citer le PACM. 12, et le BMACM.12 dans lesquels "12" désigne l'acide dodecanedioïque.

Ces produits sont décrits dans les brevets EP725101, EP619336 et EP1369447 . D'autres polyamides similaires sont décrits dans les brevets EP 1341849, EP1130059, EP985709, EP885930, EP848034, EP725100,
10 EP603813, FR 2606416, FR2575756, US 6277911, US6008288, US5886087, US5696202, US5684120, US5773558, US5700900, US5288799, US5177177, US5321119, US4847356 et US4731421.

S'agissant du polyamide de la couche supérieure, selon une
15 **deuxième forme**, on peut citer les PA semi-cristallins. A titre d'exemple de polyamides semi-cristallins on peut citer les polyamides aliphatiques. Les polyamides aliphatiques peuvent être choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12
20 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :
25 le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,
le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide
30 1,10-decanedioïque,
le PA 10-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque.

Quant aux copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12, ils résultent de la condensation de l'acide amino 1-undecanoïque avec le lauryllactame (ou l'alpha omega amino acide en C12).

5 La couche de polyamide peut comprendre aussi des copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers, mais il est avantageux que ce soit en proportion n'altérant pas la transparence de cette couche.

Ces polyamides semi cristallins se mettent en forme entre leur Tg (température de transition vitreuse) et leur Tf (température de fusion, parfois aussi désignée par Tm). Cette mise en forme consiste par exemple en thermoformage et surmoulage. A titre d'exemple la Tg est de l'ordre de 60°C et la température de fusion est de l'ordre de 190°C. Ils sont rigides aux températures d'utilisation c'est à dire en dessous de la Tg, ces température sont par exemple entre - 40°C et 60°C.

15 **Selon cette deuxième forme on préfère parmi les polyamides semi-cristallins ceux qui sont micro-cristallins** c'est à dire constitués d'un édifice cristallin (sphérolite) d'une taille suffisamment petite pour ne pas diffracter la lumière et permettre ainsi une bonne transparence. On les désigne dans la suite du texte par l'appellation abrégée "micro-cristallins". Parmi ces polyamides micro-cristallins on préfère ceux dont la Tg (température de transition vitreuse) est comprise entre 40°C et 90°C, et la Tf (température de fusion) est comprise entre 150°C et 200°C, et le taux de cristallinité est supérieur à 10% (1^{ère} chauffe de DSC selon ISO 11357 à 40°C/min), et l'enthalpie de fusion > 25J/g (1^{ère} chauffe de DSC selon ISO 11357 à 40°C/min)

25 Ces polyamides micro-cristallins sont malléables, flexibles, travaillables et se mettent en forme, à chaud, entre Tg et Tf par exemple entre 60 et 190°C. Cette plage de température est celle à laquelle on effectue le thermoformage et le surmoulage. Les polyamides cristallins sont trop rigides à ces températures et beaucoup de polyamides amorphes sont fondus à ces températures. Ces polyamides micro-cristallins sont bien rigides, durs (résistance à l'abrasion) et durables à T° < Tg qui sont les températures d'usage / de service. Elles sont de l'ordre de - 40°C +60°C.

On préfère tout particulièrement ce type de produit car il présente en plus de l'avantage de la transparence totale, l'avantage d'offrir un très bel état de surface et qui reproduit nettement plus fidèlement l'état de surface du moule. Si le moule est poli l'état de surface final sera très poli, lisse et brillant. Si le moule est mat, l'état de surface final sera mat. Si le moule est grainé, l'état de surface final sera grainé. Si le moule est brossé, l'état de surface final sera brossé. On a donc l'avantage de pouvoir particulièrement bien rendre des états de surface de métaux, de bois etc...

A titre d'exemple de polyamides micro-cristallins on peut citer la composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:
 - soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,
 - soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,
 - soit d'une combinaison de ces deux possibilités,
 - et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,
- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
- avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

On la désigne dans la suite du texte, par simplification, par "polyamide micro-cristallin de type 1". Elle se fabrique facilement car la température à partir de laquelle il y a formation d'un matériau transparent est suffisamment basse pour être très proche et même identique, voir même inférieure, à la température usuelle de compoundage (malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse ou un mélangeur) de (A). Typiquement cette température se situe aux environs de 270°C. Cette température est d'autant plus basse que la quantité de (D) est plus élevée. L'avantage de cette température est qu'on peut produire ce matériau dans les conditions usuelles de compoundage, qu'il n'y a pas de dégradation, la composition ne jaunit pas, il n'y a pas ou peu de points noirs ni de gels et la composition est plus facilement recyclable (elle pourra subir plus facilement une nouvelle mise en œuvre). Cette composition est micro-cristalline.

On décrit maintenant plus en détail ces polyamides micro-cristallins de type 1.

S'agissant du polyamide (A) semi cristallin on peut citer (i) les polyamide aliphatiques qui sont les produits de condensation d'un acide alpha omega amino carboxylique aliphatique, d'un lactame ou les produits de condensation d'une diamine aliphatique et d'un diacide aliphatique et (ii) les autres polyamides pourvu qu'ils soient semi cristallins. Parmi ces autres polyamides semi cristallins on préfère ceux qui ont des structures cristallines suffisamment petites pour être proches de la transparence.

A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer, à titre d'exemple et de façon non limitative, les polyamides suivants: polyundécanamide (PA11);

polylauryllactame (PA-12); polyhexaméthylène azélamide (PA-6,9); polyhexaméthylène sébaçamide (PA-6,10); polyhexaméthylène dodécanamide (PA-6,12); polydécaméthylène dodécanamide (PA-10,12); polydécaméthylène sébaçanamide (PA-10,10) et le polydodecaméthylène dodécanamide (PA-12,12).

Avantageusement (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha omega amino carboxylique ayant au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide a au moins 9 atomes de carbone. Avantageusement (A) est le PA 11 et le PA 12 et de préférence le PA 12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (A) était un mélange de polyamides aliphatiques.

S'agissant du polyamide amorphe à motif cycloaliphatique (B) les diamines cycloaliphatiques peuvent être 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 para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA) et la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN). Les diacides aliphatiques ont été cités plus haut. A titre d'exemple on peut citer le PA-IPDA,12 résultant de la condensation de l'isophorone diamine avec l'acide dodecanedicarboxylique. Le polyamide amorphe (B) peut contenir éventuellement au moins un monomère ou comonomère choisi parmi:

les acides alpha omega amino carboxyliques,
les diacides aliphatiques,
les diamines aliphatiques,

ces produits ont été décrits plus haut. A titre d'exemple de (B) on peut citer le PA-IPDA,10, le coPA-IPDA,10/12, le PA-IPDA,12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (B) était un mélange de plusieurs polyamides amorphes.

S'agissant du polyamide souple (C) et d'abord les copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers Ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyethers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères (C) sont avantagement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre \overline{Mn} des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000 et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{Mn} des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un alpha-oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des

duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75 et avantageusement entre 30 et 70 et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25°C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

5 Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères
10 à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

S'agissant du polyamide souple (C) constitué de copolyamide il résulte soit de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un
15 diacide carboxylique soit de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques (ou leurs lactames correspondants éventuels ou d'un lactame et de l'autre sous forme acide alpha oméga aminocarboxylique). Ces constituants ont déjà été définis plus haut.

A titre d'exemples de copolyamides on peut citer des copolymères de
20 caprolactame et de lauryl lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et
25 d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryl lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12). Les copolyamides préférés sont des copolyamides avec un caractère copolymère
30 marqué, c'est à dire avec des proportions essentiellement équivalentes des différents comonomères, ce qui conduit aux propriétés les plus éloignées des homopolymères polyamides correspondants. On ne sortirait pas du cadre de

l'invention si (C) était un mélange de plusieurs copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers ou de plusieurs copolyamides ou toutes combinaison de ces possibilités.

S'agissant du compatibilisant (D) de (A) et (B) c'est tout produit qui
5 fait baisser la température nécessaire pour rendre le mélange de (A) et (B) transparent. Avantageusement c'est un polyamide. Par exemple si (A) est le PA 12 alors (D) est le PA 11. De préférence c'est un polyamide aliphatique catalysé.

S'agissant du polyamide (D) catalysé c'est un polyamide comme décrit
10 plus haut pour (A) mais contenant un catalyseur de polycondensation tel que un acide minéral ou organique, par exemple de l'acide phosphorique. Le catalyseur peut être ajouté dans le polyamide (D) après sa préparation par un procédé quelconque ou, tout simplement et c'est ce que l'on préfère, être le
15 reste du catalyseur utilisé pour sa préparation. "Polyamide catalysé" veut dire que la chimie va se poursuivre au delà des étapes de synthèse de la résine de base et donc au cours des étapes ultérieures de la préparation des compositions de l'invention. Des réactions de polymérisation et/ou
20 dépolymérisation pourront avoir très substantiellement lieu au cours du mélange des polyamides (A) et (B) et (D) pour préparer les compositions de la présente invention. Typiquement, la demanderesse pense (sans être liée par cette explication) que l'on continue à polymériser (allongement de chaîne) et à
25 brancher les chaînes (par exemple pontage par le biais de l'acide phosphorique). De plus ceci peut être considéré comme une tendance au rééquilibrage de l'équilibre de polymérisation, donc une sorte d'homogénéisation. Il est cependant recommandé de bien sécher (et
30 avantageusement de bien maîtriser les niveaux d'humidité) les polyamides pour éviter des dépolymérisations. La quantité de catalyseur peut être comprise entre 5 ppm et 15000 ppm d'acide phosphorique par rapport la résine (D). Pour d'autres catalyseurs, par exemple l'acide borique, les teneurs seront différentes et peuvent être choisies de façon appropriée selon les techniques habituelles de la polycondensation des polyamides.

S'agissant du modifiant souple (M) à titre d'exemple on peut citer les polyoléfines fonctionnalisées, les polyesters aliphatiques greffés, les copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide éventuellement greffés, les copolymères de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle et/ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Les copolymères à blocs polyéther et blocs polyamide peuvent être choisis parmi ceux qu'on a cités plus haut pour (C), on choisit plutôt des copolymères souples c'est à dire ayant un module de flexion inférieur à 200 MPa.

Le modifiant peut être aussi une chaîne de polyoléfine ayant des greffons polyamide ou oligomères de polyamide ; ainsi il a des affinités avec les polyoléfines et les polyamides.

Le modifiant souple peut être aussi un copolymère à blocs ayant au moins un bloc compatible avec (A) et au moins un bloc compatible avec (B).

A titre d'exemple de modifiant souple on peut encore citer :

- les copolymères de l'éthylène, d'un époxyde insaturé et éventuellement d'un ester ou un sel d'acide carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Ce sont par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle / (méth)acrylate de glycidyle ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / (méth)acrylate de glycidyle.

- les copolymères de l'éthylène d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et/ou d'un acide carboxylique insaturé pouvant être partiellement neutralisé par un métal (Zn) ou un alcalin (Li) et éventuellement d'un ester d'acide carboxylique insaturé ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. Ce sont par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique ou encore les copolymères éthylène / (méth)acrylate de Zn ou Li / anhydride maléique.

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères éthylène propylène greffés ou copolymérisés avec un anhydride d'acide carboxylique insaturé puis condensés avec un polyamide (ou un oligomère de polyamide) monoaminé. Ces produits sont décrits dans EP 342 066.

Avantageusement, la polyoléfine fonctionnalisée est choisie parmi les copolymères éthylène / (méth.)acrylate d'alkyle / anhydride maléique, les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique, les copolymères éthylène propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide 6 monoaminé ou des oligomères mono aminés du caprolactame.

De préférence, c'est un copolymère éthylène / (méth.)acrylate d'alkyle / anhydride maléique comprenant jusqu'à 40% en poids de (méth.)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'anhydride maléique. Le (méth.)acrylate d'alkyle peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

A titre de polyesters aliphatiques greffés on peut citer la polycaprolactone greffée par de l'anhydride maléique, du méthacrylate de glycidyle, des esters vinyliques ou du styrène. Ces produits sont décrits dans la demande EP 711 791.

Il est recommandé de choisir un modifiant souple qui ne réduit pas la transparence de la composition. L'intérêt des compositions (A) + (B), (A) + (B) + (C), (A) + (B) + (C) + (D) précédemment mentionnées est qu'elles ont un indice de réfraction résultant proche de la majorité des modifiants (M) mentionnés. Il est donc possible de rajouter un modifiant (M) de même (ou très proche) indice de réfraction. Ce n'était pas le cas avec les compositions polyamides transparentes citées dans l'art antérieur car leurs indices de réfraction sont typiquement plus élevés que l'indice de réfraction des modifiant (M) les plus usuels.

D'une manière générale le modifiant (M) est utile pour assouplir encore plus ou conférer une propriétés particulière (d'ou son nom de modifiant) sans pour autant que l'on perde les propriétés avantageuses de transparence, de fabrication à basse T° et d'aptitude à la sublimation. Parmi ces propriétés supplémentaires que peut apporter le modifiant, citons : modifiant choc pour améliorer la tenue au choc, modifiant porteur de fonctions réactives pour améliorer l'adhésion du matériau sur les substrats, modifiant pour donner un

aspect mat, modifiant pour donner un toucher soyeux ou glissant, modifiant pour rendre plus visqueux le matériau afin de le mettre en œuvre par soufflage.

Il est avantageux de mélanger les modifiants afin de combiner leurs effets.

- 5 Des compositions avantageuses sont celles dont les proportions des constituants sont les suivantes (le total étant 100%) et sont décrites dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

10

A	B	C+D+M	C	D	M
complément à 100%	5 à 40	0 à 50	0 à 40	0 à 20	0 à 40
complément à 100%	20 à 30	0 à 50	0 à 40	0 à 20	0 à 40
complément à 100%	5 à 40	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	10 à 30	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	20 à 30	0 à 30	0 à 30	0 à 20	0 à 30
complément à 100%	10 à 30	0 à 20	0 à 20	0 à 20	0 à 20
complément à 100%	10 à 30	5 à 15	0 à 15	0 à 15	0 à 15
complément à 100%	20 à 30	0 à 20	0 à 20	0 à 20	0 à 20
complément à 100%	20 à 30	5 à 15	0 à 15	0 à 15	0 à 15

- 15 Ces compositions sont fabriquées par mélange à l'état fondu des différents constituants (extrudeuses bavis, BUSS®, monovis) selon les techniques habituelles des thermoplastiques. Les compositions peuvent être granulées en vue d'une utilisation ultérieure (il suffit de les refondre) ou bien de suite injectées dans un moule ou un dispositif d'extrusion ou de coextrusion pour fabriquer des plaques, des films. L'homme de métier peut ajuster facilement la température de compoundage pour obtenir un matériau

transparent, en règle générale il suffit d'augmenter la température de compoundage par exemple vers 280 ou 290°C.

Ces compositions peuvent comprendre des stabilisants, des antioxydants, des anti UV.

5 **A titre d'autre exemple de polyamides micro-cristallins on peut citer**

la composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère

10 choisi parmi :

les acides alpha omega amino carboxyliques,

les diacides aliphatiques,

les diamines aliphatiques,

- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,

15

- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
- avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,

le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

20

On la désigne dans la suite du texte, par simplification, par "polyamide micro-cristallin de type 2". Elle diffère de la précédente essentiellement par la nature de (B) et dans une moindre mesure par les proportions des constituants. Elle est préparée de la même façon, elle est micro-cristalline.

25

Avantageusement la proportion de (B) est comprise entre 10 et 40% et de préférence entre 20 et 40%. Avantageusement la proportion de (C)+(D) est comprise entre 5 et 40% et de préférence 10 et 40%.

30

S'agissant du polyamide amorphe (B) dans la composition de polyamide micro-cristallin de type 2 il résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique et d'au

moins un diacide aromatique. Des exemples de diamines aliphatiques ont été citées plus haut, les diamines cycloaliphatiques peuvent être 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). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA) et la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN). A titre d'exemple de diacides aromatiques on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I).

Le polyamide amorphe (B) peut contenir éventuellement au moins un monomère choisi parmi:

- les acides alpha omega amino carboxyliques,
- les diacides aliphatiques,
- les diamines aliphatiques,

ces produits ont été décrits plus haut.

A titre d'exemple de (B) on peut citer le polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA). On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (B) était un mélange de plusieurs polyamides amorphes.

S'agissant des polyamides de la couche supérieure aussi bien de la premier forme que de la deuxième forme on préfère les polyamides où le rapport de bouts de chaîne $[NH_2]/[COOH]$ est > 1 . Avantagusement ces polyamides sont très transparents c'est à dire une transparence $\geq 80\%$ de transmission lumineuse sur un objet d'épaisseur 2mm à une longueur d'onde de 560nm (cf ISO ISO 13468).

S'agissant du substrat il est avantagusement soit en PP (polypropylène), soit en PA 6 ou PA 6.6 soit en polymère styrénique tel que par exemple l'ABS. Selon sa nature la couche inférieure et la couche intermédiaire éventuelle sont différentes.

On considère maintenant le substrat en polypropylène. Le terme polypropylène, pour le substrat, désigne le polypropylène homopolymère ou copolymère, les mélanges et alliages de PP, le PP chargé fibres de verre et/ou minéraux.

S'agissant de la couche inférieure elle est soit en polypropylène homopolymère ou copolymère ou alliage ou mélange à base de PP. Quant à la couche centrale elle est constituée de polymère(s) jouant le rôle de liant des 2 autres couches, basée sur des polyoléfines ou co-polyoléfines toutes ou en partie greffées ou co-polymérisées anhydride, époxyde ou acide, préférentiellement anhydride maléique. Avantageusement la couche centrale est en polyoléfine tout ou en partie greffée ou co-polymérisée anhydride, époxyde ou acide, préférentiellement anhydride maléique. De préférence la polyoléfine est le PP homopolymère ou copolymère.

Selon une autre forme la couche centrale est en mélange PP majoritaire + PE tout ou en partie greffé anhydride, époxyde ou acide, préférentiellement anhydride maléique.

Selon une autre forme la couche centrale est constituée d'une copolyoléfine non essentiellement constitué de PP, mais adhérent suffisamment sur le PP, prise dans la famille des copolymères de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et soit d'acide acrylique soit d'anhydride maléique soit d'un époxy.

Selon une variante il n'y a pas de couche centrale et la couche inférieure est en polypropylène tout ou en partie greffé anhydride, époxyde ou acide, préférentiellement anhydride maléique.

Avantageusement la température de fusion de la couche inférieure, celle de la couche supérieure et celle de l'éventuelle couche centrale sont dans une plage de 50°C au plus et de préférence de 25°C au plus.

On considère maintenant le substrat en polyamide. Il s'agit de polyphthalamides ou de polyamides aliphatiques tels que le PA-6 ou des produits de condensation d'une diamine et d'un diacide n'ayant chacun pas plus de 8

atomes de carbone tels que par exemple le PA-6.6, PA-4.6, coPA-6/autre monomère et coPA-6.6/ autre monomère. A titre d'exemple de polyphthalamides on peut citer les PA6/6.T, PA-6.6/6.T, PA-6.6/6.I/6.T, PA-6.I/6.T, PA-9.T, PA-MXD.6, PA-6.I, leurs mélanges et alliages, leurs versions chargées fibres de verre et minéraux etc.. . La couche inférieure est en polyamide de la même famille que le polyamide du substrat ou dans une famille susceptible de donner une bonne adhésion avec le polyamide du substrat. Ce polyamide est par exemple choisi parmi les PA-6, PA-6.6, PA-4.6, les polyphthalamides ou les alliages de ces polyamides. La couche centrale est constituée de polymère(s) jouant le rôle de liant des 2 autres couches.

S'agissant plus précisément de la couche inférieure, elle est constituée avantageusement de polyamides où le ratio de bout de chaîne $[NH_2]/[COOH]$ est > 1 .

Avantageusement elle est constituée d'un polyamide identique ou proche de celui du substrat sur lequel le film sera amené à adhérer in fine. Par proche on entend soit un mélange comprenant en majorité ce polyamide par rapport à d'autres polymères soit un copolymère majoritairement constitué du même monomère que celui du polyamide substrat, tout ces produits pouvant bien évidemment être additivés selon l'usage courant.

Si le substrat est en PA-6 ou à majorité en PA-6 la couche inférieure est soit constituée de PA6 ou coPA-6/autre monomère, l'autre monomère étant très minoritaire ($<30\%$) pour garantir l'adhésion sur substrat PA6. L'autre monomère peut être soit un lactame (par exemple le lauryllactame) ou un acide alpha-omega aminocarboxylique différent du caprolactame soit un mélange d'une diamine et d'un diacide. Ainsi le coPA-6/autre monomère peut être un coPA 6/12 (copolymère du caprolactame et du lauryllactame) riche en 6 ou un coPA 6/6.6 copolymère du caprolactame, de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique riche en caprolactame.

Si le substrat est en PA-6.6 ou à majorité en PA-6.6 la couche inférieure est soit constituée de PA-6.6 ou coPA-6.6/autre monomère, l'autre monomère étant très minoritaire ($<30\%$) pour garantir l'adhésion sur substrat PA-6.6.

L'autre monomère peut être soit un lactame (par exemple le lauryllactame) ou un acide alpha-omega aminocarboxylique soit un mélange d'une diamine et d'un diacide. Ainsi le coPA-6.6/autre monomère peut être un coPA-6.6/ 12 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide adipique et du lauryllactame) riche en 6.6. Il peut être aussi un coPA-6.6/ 6 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide adipique et du caprolactame) riche en 6.6.

Si le substrat est en PA-4.6 ou à majorité en PA-4.6 la couche inférieure est soit constituée de PA-4.6 ou coPA-4.6/autre monomère, l'autre monomère étant très minoritaire (<30%) pour garantir l'adhésion sur substrat PA-4.6.

L'autre monomère peut être soit un lactame (par exemple le lauryllactame) ou un acide alpha-omega aminocarboxylique soit un mélange d'une diamine et d'un diacide. Ainsi le coPA-4.6/autre monomère peut être un coPA-4.6/ 12 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide adipique et du lauryllactame) riche en 6.6. Il peut être aussi un coPA-4.6/ 6 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide adipique et du caprolactame) riche en 6.6.

Si le substrat est en polyphthalamide ou à majorité en polyphthalamide la couche inférieure est constituée de coPA-6.I/autre monomère ou de coPA-6.T/autre monomère, l'autre monomère étant très minoritaire (<30%) pour garantir l'adhésion sur le substrat en polyphthalamide. L'autre monomère peut être soit un lactame (par exemple le lauryllactame) ou un acide alpha-omega aminocarboxylique soit un mélange d'une diamine et d'un diacide. Ainsi le coPA-6.I/autre monomère peut être un coPA-6.I/ 12 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide isophtalique et du lauryllactame) riche en 6.I. Il peut être aussi un coPA-6.I/ 6 (copolymère de l'hexaméthylène diamine, de l'acide isophtalique et du caprolactame) riche en 6.I.

Selon une autre forme la couche inférieure est constituée majoritairement du même polyamide que le substrat et d'un polyamide catalysé, éventuellement d'un plastifiant et éventuellement d'un modifiant choc.

Si le substrat est en alliage de PA-6.6 et de PPO (polyphénylène oxyde) la couche inférieure est constituée de PA-6.6 ou d'un mélange constitué en majorité de PA-6.6.

Si le substrat est en PA-6 ou à majorité en PA-6 la couche inférieure est constituée soit d'un mélange de PA-6 et d'ABS majoritaire en PA-6 soit d'un mélange de PA-6 et de polycarbonate majoritaire en PA-6.

Selon une autre forme la couche inférieure est un mélange :

- 5 d'un polyamide provenant de la condensation soit d'un lactame ou d'un alpha-omega-aminoacide ayant au moins 9 atomes de carbone soit d'une diamine et d'un diacide, l'un au moins ayant au moins 9 atomes de carbone et d'autres polymères comportant des fonctions chimiques, tel l'anhydride maléique, pouvant réagir avec le polyamide du substrat.
- 10 A titre d'exemple on peut citer les mélanges de PA 12 et de copolymères de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle et de l'anhydride maléique.

Selon une autre forme la couche inférieure est un alliage de polyamide et d'ABS.

- 15 **S'agissant plus précisément de la couche centrale**, elle est constituée de copolyamides, de copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers, de polyoléfine fonctionnalisée ou de mélanges de polyamide et de polyoléfine fonctionnalisée ou de polymères fonctionnalisés avantageusement choisis parmi les styréniques.

- 20 S'agissant des **copolyamides** ils sont constitués de monomères en $\geq C9$ (ayant 9 ou plus de 9 atomes de carbone) du polyamide de la couche supérieure et de monomères en $\leq C8$ du polyamide de la couche inférieure. Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et la couche inférieure à base de PA 6 le copolyamide de la couche centrale est un coPA-6
- 25 /12 (copolymère du caprolactame et du lauryllactame).

- Selon une forme avantageuse c'est un mélange de 2 copolyamides, l'un majoritaire en monomère en $\geq C9$, l'autre majoritaire en monomère $\leq C8$. Avantageusement le monomère en $\geq C9$ est un monomère présent dans la couche supérieure et le monomère $\leq C8$ est un monomère présent dans la
- 30 couche inférieure.

Selon une autre forme avantageuse c'est un mélange de 2 copolyamides, l'un majoritaire en monomère en $\geq C9$ et minoritaire en

monomère en $\leq C8$, l'autre majoritaire en monomère $\leq C8$ et minoritaire en monomère en $\geq C9$ et ces 2 copolyamides possèdent un comonomère $\geq C9$ identique et/ou un comonomère $\leq C8$ identique. Avantageusement le monomère en $\geq C9$ est un monomère présent dans la couche supérieure et le
5 monomère $\leq C8$ est un monomère présent dans la couche inférieure.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure à base de PA 6 le mélange de copolyamides peut être un mélange 50/50 en poids : coPA-12/6 riche en 12 (70% de motifs lauryllactame) + coPA-6/12 riche en 6 (70% de motifs caprolactame).

10 Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et la couche inférieure à base de PA 6 le mélange de copolyamides peut être un mélange 50/50 en poids : coPA-11/6 riche en 11 (70% de motifs aminoundecanoïque acide) + coPA-6/12 riche en 6 (70% de motifs caprolactame).

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et la couche
15 inférieure à base de PA 6 le mélange de copolyamides peut être un mélange 50/50 en poids : coPA-12/6.10 riche en 12 (70% de motifs lauryllactame) + coPA-6.10/6 riche en 6 (80% de motifs caprolactame).

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et la couche
20 inférieure à base de PA 6 le mélange de copolyamides peut être un mélange 50/50 en poids : coPA-12/6 riche en 12 (70% de motifs lauryllactame) + coPA-6/12 riche en 6 (80% de motifs caprolactame).

Selon une variante de la couche centrale constituée d'un mélange de 2 copolyamides elle est remplacée par deux couches adjacentes l'une
25 comprenant le copolyamide majoritaire en monomère en $\geq C9$ disposée contre la couche extérieure et l'autre comprenant le copolyamide majoritaire en monomère en $\leq C8$ disposée contre la couche inférieure.

S'agissant des **copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers** c'est plus précisément un mélange d'un copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers ayant des blocs polyamides constitués en majorité d'un
30 monomère en $\geq C9$ et d'un autre copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers ayant des blocs polyamides constitués en majorité d'un monomère

en $\leq C8$. Avantageusement les blocs polyéther sont en PTMG (polytetramethylene glycol).

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et la couche inférieure à base de PA 6 le mélange de copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers peut être un mélange 50/50 en poids : copolymère à blocs PA 12 et blocs PTMG + copolymère à blocs PA 6 et blocs PTMG.

Selon une variante de la couche centrale constituée d'un mélange de copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers elle est remplacée par deux couches adjacentes l'une comprenant le copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers ayant des blocs polyamides constitués en majorité d'un monomère en $\geq C9$ disposée contre la couche extérieure et l'autre comprenant le copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers ayant des blocs polyamides constitués en majorité d'un monomère en $\leq C8$ disposée contre la couche inférieure.

S'agissant des **polyoléfines fonctionnalisées ou des mélanges de polyamide et de polyoléfine fonctionnalisée** c'est avantageusement un mélange de polyamide avec d'autres polymères, de préférence des polyoléfines, ces autres polymères sont tout ou en partie copolymérisés ou greffés par des fonctions chimiques pouvant réagir avec les polyamides des couches adjacentes. Ces fonctions étant de l'anhydride, de l'époxyde ou de l'acide, préférentiellement de l'anhydride maléïque.

Si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en PA 6 alors la couche centrale peut être un mélange comprenant 70% en poids de la composition de la couche supérieure et 30% d'un copolymère de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle par exemple l'acrylate de butyle et de l'anhydride maléïque.

Selon une autre forme la couche centrale est constituée de polymères de la famille des polypropylènes homopolymère ou copolymères et leurs mélanges et alliages, tout ou en partie greffés anhydride, de préférence l'anhydride maléïque.

Selon une autre forme la couche centrale est constituée de polymères de la famille des (co)polyoléfines non essentiellement PP, toutes ou en partie

greffées anhydride ou copolymérisées anhydride, de préférence anhydride maléique.

Selon une autre forme la couche centrale est constituée d'au moins un copolymère de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle ayant de préférence de 4
5 à 12 atomes de carbone (par exemple l'acrylate de butyle) et de l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant l'anhydride par l'acide acrylique.

Selon une autre forme la couche centrale est constituée de polymères de la famille des (co)polyoléfines greffées ou copolymérisées à l'époxyde, au GMA
10 en particulier. A titre d'exemple on peut citer les copolymères de l'éthylène, du méthacrylate de glycidyle et éventuellement d'un (meth)acrylate d'alkyle ayant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone (par exemple l'acrylate de butyle).

Selon une autre forme la couche centrale est constituée de polymères de la famille des (co)polyoléfines/acétate de vinyle/anhydride maléique. A titre
15 d'exemple on peut citer les copolymères de l'éthylène, de l'acétate de vinyle et de l'anhydride maléique.

S'agissant des **polymères fonctionnalisés** la couche centrale est constituée de polymères greffés anhydride maléique ou autre fonction réactive avec les bouts de chaînes des PA des couches adjacentes.

Selon une forme avantageuse la couche centrale est constituée de polymères de la famille des styréniques greffés anhydride maléique ou autre
20 fonction réactive avec les bout de chaînes des PA des couches adjacentes. A titre d'exemple on peut citer les copolymères blocs du type SBS (bloc polystyrène, bloc polybutadiène et bloc polystyrène) éventuellement hydrogénés ces polymères étant greffés par l'anhydride maléique.
25

Selon une variante, toujours dans la cas du substrat en polyamide, il n'y a pas de couche intermédiaire (centrale).

Selon une forme avantageuse la couche inférieure est constituée d'un
30 mélange d'un PA en $\leq C8$ (assure l'adhésion avec substrat PA en $\leq C8$) avec d'autres polymères, de préférence des polyoléfines, ces polymères étant tout ou en partie copolymérisés ou greffés par des fonctions chimiques pouvant

réagir avec les polyamides en $\geq C9$ de la couche supérieure, ces fonctions étant de l'anhydride, de l'époxyde ou de l'acide, préférentiellement de l'anhydride maléïque.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche
5 inférieure en PA 6 alors la couche inférieure peut être un mélange comprenant 65% en poids de PA 6, 25% d'HDPE et 10% de polyéthylène greffé par l'anhydride maléïque (PE-g-MAH). Le PA6 ne colle pas sur le PA11, c'est le PE-g-MAH qui collera sur le PA11).

Selon un autre forme avantageuse la couche inférieure est constituée
10 d'un mélange d'un PA en $\geq C9$ (assurera adhésion avec la couche supérieure en PA $\geq C9$) avec d'autres polymères, de préférence des polyoléfines, ces polymères étant tout ou en partie copolymérisés ou greffés par des fonctions chimiques pouvant réagir avec les polyamides en $\leq C8$ du substrat, ces fonctions étant de l'anhydride, de l'époxyde ou de l'acide, préférentiellement de
15 l'anhydride maléïque.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en PA 6 alors la couche inférieure peut être un mélange comprenant en poids 70% de la composition de la couche supérieure et 30% d'un copolymère de l'éthylène, de l'acrylate de butyle et de l'anhydride maléïque (le
20 PA11 ne colle pas sur le PA6, c'est le copolymère au MAH qui collera sur le PA6).

Selon une autre forme avantageuse la couche inférieure est constituée de polymères (de préférence des polyoléfines et mieux encore du polypropylène homopolymère ou copolymère) tout ou en partie copolymérisés
25 ou greffés par des fonctions chimiques pouvant aussi réagir avec les polyamides du substrat, ces fonctions étant de l'anhydride, de l'époxyde ou de l'acide, préférentiellement de l'anhydride maléïque. Il est avantageux que ces polymères aient une T° de fusion proche de celle de la couche supérieure, c'est à dire que l'écart est de moins de $50^\circ C$ d'écart et de préférence de moins de
30 $25^\circ C$.

Selon une autre forme avantageuse la couche inférieure est constituée d'un mélange de coPA (copolyamide) en $< C8$ (dont le nombre de groupes

méthylène CH₂ par rapport au nombre de groupes amide NCO est < 8) ; ces coPA adhérant sur les PA <C8) et de coPA en ≥C9 (dont le nombre de groupes méthylène CH₂ par rapport au nombre de groupes amide NCO est ≥9) assurera l'adhésion avec substrat PA en ≥C9 ; ces coPA adhérant sur
5 les PA ≥C9 et étant compatibles avec les coPA <C8. Afin que la couche inférieure ait un point de fusion suffisamment haut et proche de la couche supérieure, on prendra une proportion majoritaire de coPA riche en monomère <C8 et chacun des coPA possèdera un monomère suffisamment majoritaire pour que la T° de fusion de ces coPA ne soit pas différente de plus de 50°C, préf. de
10 25°C, de celui de la couche supérieure.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 12 et le substrat à base de PA 6 le mélange de copolyamides peut être un mélange 50/50 en poids : coPA-12/6 riche en 12 (70% de motifs lauryllactame) + coPA-6/12 riche en 6 (70% de motifs caprolactame).

15

On considère maintenant le substrat en polymère styrénique. A titre d'exemple de polymère styrénique on peut citer le polystyrène, le polystyrène modifié par des élastomères, les copolymères du styrène et de l'acrylonitrile (SAN), le SAN modifié par des élastomères en particulier l'ABS qu'on obtient
20 par exemple par greffage (graft-polymérisation) de styrène et d'acrylonitrile sur un tronc de polybutadiène ou de copolymère butadiène-acrylonitrile, les mélanges de SAN et d'ABS. Les élastomères mentionnés ci dessus peuvent être par exemple l'EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber ou élastomère éthylène-propylène), l'EPDM (abréviation d'éthylène-propylène-diène rubber ou
25 élastomère éthylène-propylène-diène), le polybutadiène, le copolymère acrylonitrile-butadiène, le polyisoprène, le copolymère isoprène-acrylonitrile.

Dans les polymères qu'on vient de citer une partie du styrène peut être remplacée par des monomères insaturés copolymérisables avec le styrène, à titre d'exemple on peut citer l'alpha-méthylstyrène et les esters
30 (meth)acryliques. Comme exemples des copolymères du styrène, on peut encore citer le chloropolystyrène, le poly-alpha-méthylstyrène, les copolymères styrène-chlorostyrène, les copolymères styrène-propylène, les copolymères

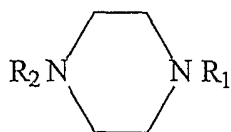
styrène-butadiène, les copolymères styrène-isoprène, les copolymères styrène-chlorure de vinyle, les copolymères styrène-acétate de vinyle, les copolymères styrène-acrylate d'alkyle (acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'octyle, de phényle), les copolymères styrène - méthacrylate d'alkyle (méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de phényle), les copolymères styrène - -chloroacrylate de méthyle et les copolymères styrène - acrylonitrile - acrylate d'alkyle. Dans ces copolymères, la teneur en comonomères va généralement jusqu'à 20% en poids. La présente invention concerne aussi des polystyrènes metallocènes à haut point de fusion. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si c'était un mélange de deux ou plusieurs des polymères précédents. Ces polymères peuvent être chargés de fibres de verre et minéraux. Ces polymères peuvent être mélangés avec du polycarbonate (PC).

La couche inférieure est choisie parmi les mêmes polymères que le substrat, couche centrale est constituée de polymère(s) jouant le rôle de liant des 2 autres couches.

S'agissant plus précisément de la couche inférieure, elle est avantageusement en ABS ou MABS. Selon une autre forme elle est en mélange de polycarbonate et d'ABS.

S'agissant de la couche centrale, elle peut être un polyamide ayant un momomère de la famille de la pipérazine, une polyoléfine fonctionnalisée, un polymère styrénique fonctionnalisé, un polymère acrylique ou un polyuréthane.

S'agissant du **polyamide ayant un momomère de la famille de la piperazine**, on désigne par momomère de la famille de la pipérazine les diamines de formule suivante :



dans laquelle :

R_1 représente H ou $-Z_1-NH_2$ et Z_1 représente un alkyle, un cycloalkyle ou un aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone,

et R_2 représente H ou $-Z_2-NH_2$ et Z_2 représente un alkyle, un cycloalkyle ou un aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone,

5 R_1 et R_2 pouvant être identiques ou différents.

Selon une forme avantageuse c'est un copolyamide résultant de la condensation d'un monomère de la famille de la pipérazine, d'un diacide et d'un lactame ou d'un acide alpha-omega-aminocarboxylique.

10 Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en ABS la couche centrale est en coPA-PIP.10/12 (condensation de la pipérazine, du diacide en C10 (acide sébacique) et du lauryllactame.

S'agissant des **polyoléfines fonctionnalisées** la couche centrale est constituée d'un copolymère d'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'un tiers monomère donnant un groupe carbonyle, le tout préférentiellement
15 fonctionnalisé anhydride maléique.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en ABS la couche centrale est en E/BA/CO fonctionnalisé MAH (copolymère de l'éthylène, de l'acrylate de butyle et de l'oxyde de carbone et greffé par l'anhydride maléique.

20 Selon une autre forme la couche centrale est constituée d'un ou plusieurs copolymères type E/VA/MAH (éthylène, acétate de vinyle, anhydride maléique) ou E/VA fonctionnalisé anhydride, epoxyde ou par un autre groupe chimique susceptible de réagir avec les bouts de chaînes amine et / ou acide du polyamide de la couche supérieure.

25 Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en ABS la couche centrale est en E/VA/MAH (Orevac® 9314 (10% en poids d'acétate de vinyle) ou Orevac® 9304 (25% en poids d'acétate de vinyle)).

30 Selon une autre forme la couche centrale est constituée d'un ou plusieurs copolymères type éthylène/(meth)acrylate d'alkyle/anhydride maléique ou éthylène/(meth)acrylate d'alkyle greffé anhydride, epoxyde ou par un autre groupe chimique susceptible de réagir avec les bouts de chaînes

amine et / ou acide du polyamide de la couche supérieure. Parmi les acrylate d'alkyle, on préfère ceux avec des alkyl légers tel le MA (acrylate de méthyle), et à forte teneur (> 20% en poids du copolymère).

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche
5 inférieure en ABS la couche centrale est en éthylène/MA/GMA (25%MA, 8%GMA) GMA désignant le méthacrylate de glycidyle.

S'agissant des **polymères styréniques fonctionnalisés** la couche centrale est constituée d'un ou plusieurs polymères styréniques fonctionnalisés anhydride maléique ou par un autre groupe chimique susceptible de réagir avec
10 les bouts de chaînes amine et / ou acide du polyamide de la couche supérieure.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en ABS la couche centrale est en SMA (Bayer® Cadon). SMA désigne un copolymère du styrène et de l'anhydride maléique.

S'agissant des **polymères acryliques** la couche centrale est constituée
15 d'un ou plusieurs polymères acryliques copolymérisés ou greffés anhydride maléique, acide acrylique ou par un autre groupe chimique susceptible de réagir avec les bouts de chaînes amine et / ou acide du polyamide de la couche supérieure.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche
20 inférieure en ABS la couche centrale est en PMMA/AA/MAH c'est à dire un PMMA ayant des fonctions acide et des fonctions anhydride d'acide (oroglas HT 121).

Selon une autre forme la couche centrale est constituée d'un ou
plusieurs polymères de type core-shell (cœur-écorce), tel un tout acrylique
25 PMMA (shell) Acrylate de butyle (core) comme le Paraloid® EX3300 de Rohm & Haas, le Paraloid® EXL3847 acrylique (shell) et MBS (core) ou le Paraloid EXL 3691. MBS désigne les copolymères du méthacrylate de méthyle, du butadiène et du styrène.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche
30 inférieure en ABS la couche centrale est en core-shell EXL3847.

S'agissant des **polyuréthanes** la couche centrale est constituée d'un ou plusieurs polymères TPU, éventuellement mélangé à des PEBA, des ABS ou

MABS. TPU désigne des polyuréthanes thermoplastiques. ces TPU sont constitués de blocs polyethers souples qui sont des restes de polyetherdiols et de blocs rigides (polyuréthanes) qui résultent de la réaction d'au moins un diisocyanate avec au moins un diol court. Le diol court allongeur de chaîne peut être choisi dans le groupe constitué du neopentylglycol, du cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. Les blocs polyuréthanes et les blocs polyethers sont reliés par des liaisons résultant de la réaction des fonctions isocyanates avec les fonctions OH du polyetherdiol. On peut encore citer les polyesteruréthanes par exemple ceux comprenant des motifs diisocyanates, des motifs dérivés de polyesters diols amorphes et des motifs dérivés d'un diol court allongeur de chaîne. Ils peuvent contenir des plastifiants. Le TPU peut être en mélange avec des copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers et/ou des résines styréniques.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et la couche inférieure en ABS la couche centrale est en TPU à base d'ether Elastollan® 1185A.

Selon une variante, toujours dans la cas du substrat en polymère styrénique, il n'y a pas de couche intermédiaire (centrale). La couche inférieure à une température du fusion proche de celle de la couche supérieure, la différence ne doit pas excéder 50°C, de préférence 25°C.

Selon une forme avantageuse la couche inférieure est constituée d'un ou plusieurs polymères styréniques, préférentiellement ABS ou SAN ou ASA (copolymère de l'acrylonitrile, du styrène et d'un acrylate d'alkyle), tout ou en partie fonctionnalisés par un groupe chimique susceptible de réagir avec une groupe amine (ou acide carboxylique) de polyamide, tel l'anhydride ou l'époxyde, préférentiellement l'anhydride maléique.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et le substrat en ABS la couche inférieure est un mélange d'ABS et d'ABS greffé par l'anhydride maléique.

Selon une autre forme la couche inférieure est constituée d'un mélange de polyamides \geq C9 avec 10 à 50% d'un ou plusieurs polymères styréniques, préférentiellement ABS ou SAN ou ASA, tout ou en partie fonctionnalisés par un groupe chimique susceptible de réagir avec une groupe amine (ou acide
5 carboxylique) de polyamide, tel l'anhydride ou l'époxyde, préférentiellement l'anhydride maléique.

Selon une autre forme la couche inférieure est constituée d'un mélange de polyamides \geq C9 avec 10 à 50% d'un ou plusieurs copolymères de l'éthylène et d'un monomère polaire type acrylate d'alkyle ou acétate de vinyle,
10 tout ou en partie fonctionnalisés (par copolymérisation ou greffage) par un groupe chimique susceptible de réagir avec un groupe amine (ou acide carboxylique) de polyamide, tel l'anhydride ou l'époxyde, préférentiellement l'anhydride maléique.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et le substrat
15 en ABS la couche inférieure est en E/VA/MAH (Orevac® 9304 ,25% en poids d'acétate de vinyle).

Selon une autre forme la couche inférieure est constituée d'un alliage de polyamides \geq C9 avec 10 à 50% d'un ou plusieurs copolyamides comprenant un monomère de la famille de la pipérazine.

20 Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et le substrat en ABS la couche inférieure est un mélange à 65% en poids de PA 11 et de 35% coPA-PIP.10/12.

Selon une autre forme la couche inférieure est constituée de copolyoléfines polaires à l'acrylate d'alkyle ou à l'acétate de vinyle, toutes ou en
25 partie fonctionnalisées ou copolymérisées avec de l'anhydride, par exemple de l'anhydride maléique, de l'époxyde ou tout autre groupe pouvant réagir avec les bouts de chaînes amines ou acides du de la couche supérieure polyamide. On préfère les forte teneur en acrylate d'alkyle ou acétate de vinyle. On préfère parmi les acrylates d'alkyle ceux aux acrylates légers comme l'acrylate de
30 méthyle.

Par exemple si la couche supérieure est à base de PA 11 et le substrat en ABS la couche inférieure est un éthylène/MA/GMA (25%MA, 8%GMA) GMA désignant le méthacrylate de glycidyle.

5 Selon une autre forme la couche inférieure est constituée d'un ou plusieurs polymères TPU, éventuellement mélangé à des copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther ou ABS ou MABS.

S'agissant de la réalisation des structures de l'invention, elles sont réalisées avantageusement par coextrusion. avantageusement la structure est
10 ensuite surmoulée, c'ad placée dans le moule d'une presse à injecter où un substrat polymère sera injecté sur la couche inférieure, la couche supérieure étant disposée contre la paroi du moule. Avantageusement la structure sera d'abord thermoformée, puis surmoulée, c'ad placée dans le moule d'une presse à injecter où un substrat polymère sera injecté sur la couche inférieure.

15 Ensuite on fait adhérer la structure sur un substrat lors d'une opération réalisée à chaud, dans le but d'obtenir une pièce finie suffisamment épaisse et/ou rigide pour être utilisée.

La couche centrale peut être elle même constituée de plusieurs couches adhérent les unes sur les autres et dont les couches extrêmes adhérent
20 respectivement sur les couche supérieure et inférieure.

Concernant les techniques d'association de la structure avec les substrats, on peut encore citer la lamination, le pressage à chaud.

Les polymères des différentes couches sont avantageusement choisis
25 parmi ceux aptes à l'extrusion de feuille, c'est à dire typiquement des polymères assez visqueux, donc de masse moléculaire assez élevée.

Dans le cas d'une décoration par sublimation, la face sublimée est typiquement préalablement flammée, afin que par la suite l'adhésion sur le
30 substrat soit meilleure.

Les épaisseurs des couches sont par exemple 200 / 300 / 100 μm . On peut bien évidemment faire varier ces épaisseurs pour ajuster le compromis de

propriétés. On peut par exemple augmenter l'épaisseur de la couche centrale pour augmenter la souplesse, ou faire l'inverse.

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants :

BESN0 24 TLCC	PA 11 (Atofina Rilsan BESN0 24 TL CC)
PA12	polyamide-12 de Mw (masse en poids) 50000g environ ; Atofina Rilsan AESN0 TL
PA11	polyamide-11 de Mw (masse en poids) 50000g environ ; Atofina Rilsan BESN0 TL
PA-10.12	polyamide-10.12
CX7323	Degussa Vestamid CX7323
PA-PACM.12	polyamide-PACM.12 type Degussa Trogamid CX7323
TR90LX	Ems Grilamid TR90LX
TR90UV	Ems Grilamid TR90UV
PA- BMACM.12	polyamide-BMACM.12, aussi appelé polyamide-MACM.12
PA11 n°6	Composition comprenant : 65 parties de polyamide 11 de \overline{Mw} 45000 à 55000, 25 parties de IPDA.10/12 produit de condensation de l'isophorone diamine de l'acide en C 10 (sébacique) et du lauryllactame. 10 parties d'un copolymère à blocs PA 12 de \overline{Mn} 5000 et blocs PTMG de \overline{Mn} 650 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg). avec en plus 0.2 part de stabilisant Ciba Tinuvin 312 et 0.2 part de Ciba Tinuvin 770
PP-n°1	Polypropylène de MFI 230°C 2.16 kg = 2 (Appryl 3020GN3)
PPg	Polypropylène greffé anhydride maléique à 1% (Atofina Orevac CA100)
PPg18729	polypropylène greffé MAH Atofina Orevac 18729
coPP-n°1	polypropylène copolymère Atofina PPC 3640
PP1	polypropylène Atofina PPH10060
PP GF	polypropylène chargé 30% fibre de verre
MB1-gris	mélange maître gris métallique Clariant PLS2130026 sur base PE
PP GFL	Polypropylène charge fibre de verre longue : Atofina Pryltex V4030 HL 12
PEg	polyéthylène densité 910, MFI 190°C 2.16kg =4, greffé à 1% d'anhydride maléique
PE-n°1	polyéthylène densité 910, MFI 190°C 2.16kg =4

PEg18370	polyéthylène greffé MAH Atofina Orevac 18370
E/EHA/MAH	copolyéthylène / acrylate de 2-ethyle hexyle 30% masse / anhydride maléique 1.5% masse de MFI 190°C 2.16 kg = 5.5
coPA6/66 C4	copolyamide-6/66 BASF Ultramid C4, temperature de fusion 195°C
Alliage PA6/PE	Orgalloy LE60LM, temperature de fusion 220°C
Alliage coPA6/PE	alliage à matrice coPA6/66, Atofina Orgalloy LEC601, temperature de fusion 195°C
MB2-gris	mélange maître gris métallique Clariant AES3132003 sur base coPA6/66
PA6 GF	polyamide 6 chargé fibre de verre (20%) et minéral (20%), DSM Akulon HGM 44
coPA12/PTMG	copolymère à blocs PA 12 et blocs PTMG, atofina Pebax 5533 SA01
coPA6/PTMG	copolymère à blocs PA 6 et blocs PTMG, atofina Pebax 1878 SA01
E/BA/MAH	copolyéthylène / acrylate n-butyle 6% masse / anhydride maléique 3% masse de MFI 190°C 2.16 kg = 5
E/VA/MAH	copolyéthylène / acétate de vinyl 14% masse / anhydride maléique 1.5% masse de MFI 190°C 2.16 kg = 2
coPA-PIP.10/12	copolyamide pipérazine.10/12 contenant 20% en poids de motifs lauryllactame.
E/BA/CO	copolyéthylène / acrylate de butyle / carbonyl fonctionnalisé MAH, Dupont Fusabond MG 423 D
9304	copolyéthylène / acétate de vinyl 26% masse / anhydride maléique 1.5% masse de MFI 190°C 2.16 kg = 7
E/MA/GMA	copolyéthylène / acrylate de méthyl (30%masse) / méthacrylate de glycidyle (8% masse), MFI 190°C, 2.16kg = 5
SMA	copolymère de styrène et d'anhydride maléique type Bayer Cadon
PMMA-A	copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide acrylique, Atoglas oraglas HT121
EXL3847	Core-shell acrylique Rohm & Hass Paraloid EXL3847
TPU1185A	polyuréthane Elastogran Elastollan 1185A
TPUC90A	polyuréthane Elastogran Elastollan C90A
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrène
ABS-g-MAH	Acrylonitrile Butadiene Styrène greffé anhydride maléique
MABS	copolymère methacrylate/acrylonitrile/butadiene/styrene BASF Terlux 2802 TR
Triax	Alliage ABS Bayer Triax 1120

paramètres figurant dans les tableaux :

Couche sup.	couche supérieure de la structure, face extérieure
Couche inf.	couche inférieure de la structure, face collée sur le substrat
Tenue rayure	aptitude à résister à la rayure et à conserver un aspect brillant
Tenue choc	aptitude à résister à un choc, un coup de carre, une forte vibration, en particulier à basse température
Souplesse	souplesse de la feuille
Subli.	aptitude à se décorer aisément par sublimation (bon transfert des pigments, décor bien net)
Sérig.	aptitude à bien coller avec les encres de sérigraphie
Tenue UV	aptitude à résister au rayonnement UV
Tenue fluage	aptitude à supporter les diverses opérations à chaud lors de la fabrication d'un objet, cela sans déformation rédhibitoire de la structure

5

+++ = très satisfaisant ; ++ = satisfaisant ; + = assez satisfaisant ; 0 = moyen ; - = assez insatisfaisant ; -- = insatisfaisant ; - - - = très insatisfaisant

Tableau 1

exemples	Pièce finie				Décoration		Endurance						Mise en oeuvre de la feuille aisée ?		
	Couche sup.	couche centrale	couche inf.	substrat	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc	Tenue chimique couche sup	Thermo formabilité		Sublimation couche sup	Adhérence inter- couche
1	PA11 n°6	PPn°1+ PPg	coPP-n°1 + MB1-gris	PP1	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
2	PA11 n°6	PPg18729	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
403	PA11 n°6	PEn°1+ PEG	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
4	PA11 n°6	PEG18370	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
5	PA11 n°6	E/EH/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
6	BESN0 24 TLCC	PPg18729	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
7	PA11 n°6	"	"	PP GF	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
8	PA11 n°6	"	"	PP GFL	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++

Tableau 3

exemples	Pièce finie			Décoration		Endurance						Mise en oeuvre de la feuille aisée ?			
	Couche sup.	couche centrale	couche inf.	substrat	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc	Tenue chimique couche sup		Thermo formabilité	Sublimation couche sup	Adhérence inter- couche
19	PA11 n°6	PPg18729	coPA6/66 C4 + MB2-gris	PA6 GF	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+
20	"	"	Alliage PA6/PE + MB1-gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	+++
21	"	"	Alliage coPA6/PE + MB1-gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
22	"	PEg18370	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++
23	"	E/BA/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	+++	+++
24	"	E/V/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	+++	+++
25	"	néant	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++
26	"	néant	PA11 n°6 + 30%E/BA/MAH	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+
27	"	néant	PPg18729 + MB1-gris	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++

Tableau 5

exemples	Pièce finie			substrat	Décoration								+ Mise en oeuvre de la feuille aisée ?			
	Couche sup.	couche centrale	couche inf.		Endurance				Décoration							
32	PA11 n°6	coPA12/6.10 (70% de 12)+ coPA6.10/6 (70% de 6)	"	PA6 GF	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc	Tenue chimique couche sup	Thermo formabilité	Sublimation couche sup	Adhérence Inter- couche	Adhérence couche inf sur substrat	+
33	"	PA11 n°6 + 30%E/BA/MAH	"	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++	+
34	PA11 n°6 + 30%E/BA/MAH	néant	néant	"	++	++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+	+	+	++
35	PA11 n°6	néant	coPA12/6 riche en 12 (70%) + coPA6/12 riche en 6 (70%)	"	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++	+

Tableau 6

exemples	Pièce finie				Décoration		Endurance						Mise en oeuvre de la feuille aisée ?		
	Couche sup.	couche centrale	couche inf.	substrat	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc	Tenue chimique couche sup	Thermo formabilité		Sublimation couche sup	Adhérence inter- couche
37	PA11 n°6	coPA-PIP, 10/12	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
38	PA11 n°6	E/BA/CO	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
39	PA11 n°6	EVA/MAH	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++
40	PA11 n°6	9304	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
41	PA11 n°6	E/MA/GMA	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++
42	PA11 n°6	SMA	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
43	PA11 n°6	PMMA-A	ABS	ABS	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++

Tableau 7

exemples	Pièce finie				Décoration		Endurance						Mise en oeuvre de la feuille aisée ?		
	Couche sup.	Couche centrale	Couche inf.	substrat	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc	Tenue chimique couche sup	Thermo formabilité		Sublimation couche sup	Adhérence inter-couche
44	PA11 n°6	EXL3847	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+	+++
45	PA11 n°6	TPU1185A	ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
46	PA11 n°6	TPU1185A	MABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	++
47	PA11 n°6	TPUC90A	MABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	++
48	PA11 n°6	néant	ABS-g-MAH + ABS	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	+++
49	PA11 n°6	néant	Triax	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+	++
50	PA11 n°6	néant	PA11 n°6 + 30% 9304	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+	+

Tableau 8

exemples	Pièce finie			Décoration		Endurance					Mise en oeuvre de la feuille aisée ?	
	Couche sup.	couche centrale	couche inf.	substrat	Transparence et rendu couleur couche sup	Prise de grain couche sup	Tenue UV couche sup (jaunissement)	Tenue UV de l'ensemble (jaunissement)	Tenue coups & rayure couche sup	Tenue Choc		Tenue chimique couche sup
51	PA11 n°6	néant	PA11 n°6 + 35%coPA-PIP.10/12	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+
52	PA11 n°6	néant	E/MA/GMA	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+
53	PA11 n°6	néant	TPU1185A	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+
54	PA11 n°6	néant	TPUC90A (55%) + MABS (45%)	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+
55	PA11 n°6	TPU1185A	TPUC90A (55%) + MABS (45%)	ABS	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+

REVENDEICATIONS

1 Structure multicouche à base de polyamide et comprenant successivement :

une couche supérieure en polyamide transparent provenant de la condensation:

soit d'un lactame ou d'un alpha-omega-aminoacide ayant au moins 9 atomes de carbone,

soit d'une diamine et d'un diacide, l'un au moins ayant au moins 9 atomes de carbone,

une couche inférieure capable d'adhérer sur le substrat,

éventuellement une couche intermédiaire (appelée aussi couche centrale) de liant disposée entre la couche supérieure et la couche inférieure,

chacune des couches présentant un comportement thermomécanique (rigidité en fonction de la température) suffisamment proche pour permettre à la structure d'être aisément mise en forme sous l'effet de la température.

2 Structure selon la revendication 1 dans laquelle les polyamides de la couche supérieure résultent de la condensation

d'au moins une diamine choisie parmi les diamines aliphatiques, aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,

d'au moins un diacide parmi les diacides aliphatiques, aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,

l'un au moins de la diamine et du diacide étant aromatique, arylaliphatique ou cycloaliphatique.

3 Structure selon la revendication 2 dans laquelle les polyamides proviennent de la condensation d'au moins un diacide aromatique, d'une diamine et éventuellement d'un lactame (ou d'un alpha-omega-aminoacide).

4 Structure selon la revendication 2 dans laquelle les polyamides sont des polyamides amorphes transparents qui résultent de la condensation :

d'au moins une diamine choisie parmi les diamines aromatiques, arylaliphatiques et cycloaliphatiques,
d'un diacide aliphatique ayant au moins 8 et avantageusement au moins 9 atomes de carbone.

5 Structure selon la revendication 1 dans laquelle les polyamides de la couche supérieure sont des semi-cristallins aliphatiques choisis parmi le PA 11, le PA 12, les polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90% de motifs 11 soit plus de 90% de motifs 12.

6 Structure selon la revendication 1 dans laquelle les polyamides de la couche supérieure sont des polyamides micro-cristallins.

7 Structure selon la revendication 6 dans laquelle les polyamides micro-cristallins sont ceux dont la Tg (température de transition vitreuse) est comprise entre 40°C et 90°C, et la Tf (température de fusion) est comprise entre 150°C et 200°C, et le taux de cristallinité est supérieur à 10% (1^{ère} chauffe de DSC selon ISO 11357 à 40°C/min), et l'enthalpie de fusion > 25J/g (1^{ère} chauffe de DSC selon ISO 11357 à 40°C/min).

8 Structure selon la revendication 7 dans laquelle les polyamides micro-cristallins sont une composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation:
 - soit d'au moins une diamine choisie parmi les diamines cycloaliphatiques et les diamines aliphatiques et d'au moins un diacide choisi, parmi les diacides cycloaliphatiques et les diacides aliphatiques, l'un au moins de ces motifs diamines ou diacides étant cycloaliphatique,

- soit d'un acide alpha omega amino carboxylique cycloaliphatique,
- soit d'une combinaison de ces deux possibilités,
- et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha omega amino carboxyliques ou les éventuels lactames correspondants, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,
- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
- 0 à 40% d'un modifiant souple (M),
- avec la condition que (C)+(D)+(M) est compris entre 0 et 50%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

9 Structure selon la revendication 7 dans laquelle les polyamides micro-cristallins sont une composition transparente comprenant en poids, le total étant 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi :
 - les acides alpha omega amino carboxyliques,
 - les diacides aliphatiques,
 - les diamines aliphatiques,
 - 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et blocs polyether et les copolyamides,
 - 0 à 20% d'un compatibilisant (D) de (A) et (B),
 - (C)+(D) est compris entre 2 et 50%
 - avec la condition que (B)+(C)+(D) n'est pas inférieur à 30%,
- le complément à 100% d'un polyamide (A) semi cristallin.

10 Structure selon la revendication 8 ou 9 dans laquelle le polyamide (A) est le PA 11 ou le PA 12.

11 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les polyamides de la couche supérieure sont tels que le rapport de bouts de chaîne $[NH_2]/[COOH]$ est > 1 .

12 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les polyamides de la couche supérieure sont très transparents c'est à dire une transparence $\geq 80\%$ de transmission lumineuse sur un objet d'épaisseur 2mm à une longueur d'onde de 560nm (cf ISO ISO 13468).

13 Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le substrat est soit en PP (polypropylène), soit en PA 6 ou PA 6.6 soit en polymère styrénique.

14 Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle les différentes couches ont un comportement mécanique et de flexibilité comparable, à chaud, lors de l'opération de thermoformage.

15 Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle les couches ne présentant pas un comportement mécanique et une flexibilité comparable à chaud (conditions de températures régnants durant de l'opération de thermoformage) sont d'une épaisseur suffisamment fine par rapport aux autres couches pour ne pas influencer la bonne thermoformabilité de l'ensemble.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
FR/FR2005/001405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/08 C08K5/20 B29C45/16

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C08L C08K B29C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 227 131 A1 (ATOFINA) 31 July 2002 (2002-07-31) page 3, line 28 - page 4, line 31 page 4, line 57 - page 5, line 45 page 7, line 45 - page 9, line 38; tables 1,2 claims 1-22	1,6-12
X	EP 1 227 132 A1 (ATOFINA) 31 July 2002 (2002-07-31) page 3, line 33 - page 5, line 15 page 7, line 50 - page 8, line 37; table 1 claims 1-17	1,6-12
	----- -/-- -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search.

3 November 2005

Date of mailing of the international search report

15/11/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/001405

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 628 602 A (ELF ATOCHEM S.A; ATOFINA) 14 December 1994 (1994-12-14) page 3, line 29 - page 4, line 8 page 4, line 58 - page 5, line 3 page 5, lines 44-54 claims 1,4,6,9,10,20,21; examples 1-8	1-3,5-8, 10,12
X	EP 1 120 244 A1 (ATOFINA) 1 August 2001 (2001-08-01) page 3, lines 17-32 page 4, line 33 - page 5, line 19 page 7, lines 4-41	1-6,11, 13-15
A	FR 2 575 756 A1 (EMS INVENTA AG) 11 July 1986 (1986-07-11) page 4, line 26 - page 8, line 11 examples 1-20; tables 1,2 claims 1-3	1-5
A	FR 2 606 416 A1 (EMS INVENTA AG) 13 May 1988 (1988-05-13) page 9, lines 1-18 page 11, lines 1-31 claims 1-7	1-5
A	US 3 646 156 A (JOHANNES SCHNEIDER ET AL) 29 February 1972 (1972-02-29) column 2, lines 13-52 column 3, lines 6-14 examples 2a,2b; tables 1-3	1-6,8-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 078 (C-335), 27 March 1986 (1986-03-27) & JP 60 215054 A (DAISERU HIYURUSU KK), 28 October 1985 (1985-10-28) abstract	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 002 (M-049), 9 January 1981 (1981-01-09) & JP 55 135638 A (DAICEL CHEM IND LTD), 22 October 1980 (1980-10-22) abstract	1,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR/FR2005/001405

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1227131	A1	31-07-2002	CA 2369325 A1 26-07-2002
			CN 1367204 A 04-09-2002
			JP 3610043 B2 12-01-2005
			JP 2002275371 A 25-09-2002
			US 2002173596 A1 21-11-2002
EP 1227132	A1	31-07-2002	CA 2369322 A1 26-07-2002
			CN 1367203 A 04-09-2002
			FR 2820141 A1 02-08-2002
			JP 2002284992 A 03-10-2002
			JP 2004315829 A 11-11-2004
			JP 2005163053 A 23-06-2005
			US 2002179888 A1 05-12-2002
EP 0628602	A	14-12-1994	AT 207945 T 15-11-2001
			DE 69428832 D1 06-12-2001
			DE 69428832 T2 06-06-2002
			FR 2706474 A1 23-12-1994
EP 1120244	A1	01-08-2001	AT 275041 T 15-09-2004
			AU 743151 B2 17-01-2002
			AU 1664601 A 02-08-2001
			CA 2330255 A1 26-07-2001
			CN 1321578 A 14-11-2001
			DE 60105208 D1 07-10-2004
			DE 60105208 T2 15-09-2005
			ES 2227077 T3 01-04-2005
			FR 2804064 A1 27-07-2001
			JP 3427267 B2 14-07-2003
			JP 2001205754 A 31-07-2001
			MX PA01000896 A 20-08-2002
			RU 2201944 C2 10-04-2003
			SG 89373 A1 18-06-2002
			TW 592956 B 21-06-2004
			US 2001051256 A1 13-12-2001
FR 2575756	A1	11-07-1986	AT 383606 B 27-07-1987
			AT 47486 A 15-12-1986
			AU 592339 B2 11-01-1990
			AU 5729986 A 12-11-1987
			CA 1253290 A1 25-04-1989
			CH 667462 A5 14-10-1988
			DE 3600015 A1 31-07-1986
			GB 2170209 A 30-07-1986
			IT 1190151 B 16-02-1988
			JP 62121726 A 03-06-1987
			US 4847356 A 11-07-1989
			US 4731421 A 15-03-1988
			FR 2606416
DE 3717928 A1 26-05-1988			
GB 2197332 A 18-05-1988			
IT 1212046 B 08-11-1989			
JP 63170418 A 14-07-1988			
US 3646156	A	29-02-1972	AT 295145 B 27-12-1971
			BE 740967 A 01-04-1970
			CH 519548 A 29-02-1972

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No FR2005/001405

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3646156	A	DE 1805921 A1	27-05-1970
		DK 131301 B	23-06-1975
		ES 372948 A1	16-02-1972
		FR 2021910 A5	24-07-1970
		GB 1231999 A	12-05-1971
		IE 33635 B1	04-09-1974
		JP 48014431 B	07-05-1973
		LU 59713 A1	12-01-1970
		NL 6916299 A	04-05-1970
		NO 129302 B	25-03-1974
JP 60215054	A	28-10-1985 JP 1819811 C	27-01-1994
		JP 5032428 B	17-05-1993
JP 55135638	A	22-10-1980 JP 1170747 C	17-10-1983
		JP 58004617 B	27-01-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR/FR2005/001405

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 B32B27/08 C08K5/20 B29C45/16

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

CIB 7 B32B C08L C08K B29C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 227 131 A1 (ATOFINA) 31 juillet 2002 (2002-07-31) page 3, ligne 28 - page 4, ligne 31 page 4, ligne 57 - page 5, ligne 45 page 7, ligne 45 - page 9, ligne 38; tableaux 1,2 revendications 1-22	1,6-12
X	EP 1 227 132 A1 (ATOFINA) 31 juillet 2002 (2002-07-31) page 3, ligne 33 - page 5, ligne 15 page 7, ligne 50 - page 8, ligne 37; tableau 1 revendications 1-17	1,6-12
	----- -/--	

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

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 novembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2005

 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lindner, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/001405

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 628 602 A (ELF ATOCHEM S.A; ATOFINA) 14 décembre 1994 (1994-12-14) page 3, ligne 29 - page 4, ligne 8 page 4, ligne 58 - page 5, ligne 3 page 5, ligne 44-54 revendications 1,4,6,9,10,20,21; exemples 1-8	1-3,5-8, 10,12
X	EP 1 120 244 A1 (ATOFINA) 1 août 2001 (2001-08-01) page 3, ligne 17-32 page 4, ligne 33 - page 5, ligne 19 page 7, ligne 4-41	1-6,11, 13-15
A	FR 2 575 756 A1 (EMS INVENTA AG) 11 juillet 1986 (1986-07-11) page 4, ligne 26 - page 8, ligne 11 exemples 1-20; tableaux 1,2 revendications 1-3	1-5
A	FR 2 606 416 A1 (EMS INVENTA AG) 13 mai 1988 (1988-05-13) page 9, ligne 1-18 page 11, ligne 1-31 revendications 1-7	1-5
A	US 3 646 156 A (JOHANNES SCHNEIDER ET AL) 29 février 1972 (1972-02-29) colonne 2, ligne 13-52 colonne 3, ligne 6-14 exemples 2a,2b; tableaux 1-3	1-6,8-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 078 (C-335), 27 mars 1986 (1986-03-27) & JP 60 215054 A (DAISERU HIYURUSU KK), 28 octobre 1985 (1985-10-28) abrégé	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 002 (M-049), 9 janvier 1981 (1981-01-09) & JP 55 135638 A (DAICEL CHEM IND LTD), 22 octobre 1980 (1980-10-22) abrégé	1,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à x membres de familles de brevets

Demande Internationale No

.../FR2005/001405

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1227131	A1	31-07-2002	CA	2369325 A1	26-07-2002
			CN	1367204 A	04-09-2002
			JP	3610043 B2	12-01-2005
			JP	2002275371 A	25-09-2002
			US	2002173596 A1	21-11-2002
EP 1227132	A1	31-07-2002	CA	2369322 A1	26-07-2002
			CN	1367203 A	04-09-2002
			FR	2820141 A1	02-08-2002
			JP	2002284992 A	03-10-2002
			JP	2004315829 A	11-11-2004
			JP	2005163053 A	23-06-2005
			US	2002179888 A1	05-12-2002
EP 0628602	A	14-12-1994	AT	207945 T	15-11-2001
			DE	69428832 D1	06-12-2001
			DE	69428832 T2	06-06-2002
			FR	2706474 A1	23-12-1994
EP 1120244	A1	01-08-2001	AT	275041 T	15-09-2004
			AU	743151 B2	17-01-2002
			AU	1664601 A	02-08-2001
			CA	2330255 A1	26-07-2001
			CN	1321578 A	14-11-2001
			DE	60105208 D1	07-10-2004
			DE	60105208 T2	15-09-2005
			ES	2227077 T3	01-04-2005
			FR	2804064 A1	27-07-2001
			JP	3427267 B2	14-07-2003
			JP	2001205754 A	31-07-2001
			MX	PA01000896 A	20-08-2002
			RU	2201944 C2	10-04-2003
			SG	89373 A1	18-06-2002
			TW	592956 B	21-06-2004
			US	2001051256 A1	13-12-2001
FR 2575756	A1	11-07-1986	AT	383606 B	27-07-1987
			AT	47486 A	15-12-1986
			AU	592339 B2	11-01-1990
			AU	5729986 A	12-11-1987
			CA	1253290 A1	25-04-1989
			CH	667462 A5	14-10-1988
			DE	3600015 A1	31-07-1986
			GB	2170209 A	30-07-1986
			IT	1190151 B	16-02-1988
			JP	62121726 A	03-06-1987
			US	4847356 A	11-07-1989
			US	4731421 A	15-03-1988
			FR 2606416	A1	13-05-1988
DE	3717928 A1	26-05-1988			
GB	2197332 A	18-05-1988			
IT	1212046 B	08-11-1989			
JP	63170418 A	14-07-1988			
US 3646156	A	29-02-1972	AT	295145 B	27-12-1971
			BE	740967 A	01-04-1970
			CH	519548 A	29-02-1972

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : **ix membres de familles de brevets**

Demande Internationale No

FR2005/001405

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3646156	A		DE 1805921 A1	27-05-1970
			DK 131301 B	23-06-1975
			ES 372948 A1	16-02-1972
			FR 2021910 A5	24-07-1970
			GB 1231999 A	12-05-1971
			IE 33635 B1	04-09-1974
			JP 48014431 B	07-05-1973
			LU 59713 A1	12-01-1970
			NL 6916299 A	04-05-1970
			NO 129302 B	25-03-1974
JP 60215054	A	28-10-1985	JP 1819811 C	27-01-1994
			JP 5032428 B	17-05-1993
JP 55135638	A	22-10-1980	JP 1170747 C	17-10-1983
			JP 58004617 B	27-01-1983