



Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2412128 A1 2003/05/23

(21) **2 412 128**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/11/22

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/05/23

(30) Priorité/Priority: 2001/11/23 (01 15184) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> B32B 27/34, B32B 27/32, B32B 25/08,  
B32B 1/08, C08J 5/12

(71) Demandeur/Applicant:  
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
YAMAMOTO, JUN, JP;  
MERZIGER, JOACHIM, FR;  
MALDEME, CHRISTOPHE, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : TUBE EN ELASTOMERE VULCANISE COMPRENANT DES COUCHES BARRIERE EN EVOH ET EN  
POLYAMIDE

(54) Title: VULCANIZED ELASTOMER TUBE COMPRISING EVOH AND POLYAMIDE BARRIER LAYERS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un tube multicouche comprenant successivement dans une direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur une première couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche extérieure, une deuxième couche formée d'un copolymère éthylène - alcool vinylique ou d'un mélange à base d'un copolymère éthylène - alcool vinylique, une troisième couche formée d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, et éventuellement une quatrième couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche intérieure. Les première, deuxième, troisième et quatrième couches ont chacune une zone de contact et adhèrent entre elles dans leur zone de contact respective. Le tube selon l'invention est utile pour les fluides de systèmes d'air conditionné.



## ABRÉGÉ

L'invention concerne un tube multicouche comprenant successivement dans une direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur une première couche  
5 formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche extérieure, une deuxième couche formée d'un copolymère éthylène - alcool vinylique ou d'un mélange à base d'un copolymère éthylène - alcool vinylique, une troisième couche formée d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, et éventuellement une quatrième couche formée d'élastomère  
10 vulcanisé et définissant une couche intérieure. Les première, deuxième, troisième et quatrième couches ont chacune une zone de contact et adhèrent entre elles dans leur zone de contact respective. Le tube selon l'invention est utile pour les fluides de systèmes d'air conditionné.

## **TUBE EN ÉLASTOMÈRE VULCANISÉ COMPRENANT DES COUCHES BARRIÈRE EN EVOH ET EN POLYAMIDE**

---

La présente invention concerne un tube en élastomère vulcanisé  
5 comprenant des couches barrière en copolymère éthylène - alcool vinylique  
(EVOH) et à base de polyamide. Le tube selon l'invention est utile pour le  
fluide du système d'air conditionné.

On a décrit dans le brevet européen No. 683.725 des tuyaux constitués  
successivement d'une couche intérieure en polyfluorure de vinylidène (PVDF),  
10 d'un liant de coextrusion et d'une couche extérieure en élastomère vulcanisé. Ils  
ont l'avantage de présenter une bonne résistance aux fluides chimiques  
agressifs et d'être barrière à de nombreux fluides, en particulier l'essence et les  
fluides utilisés dans les circuits de climatisation. Cependant, ils peuvent être  
fragiles à basse température. On sait améliorer la résistance au choc du PVDF  
15 mais c'est au détriment de sa résistance chimique et de ses propriétés barrière.

L'art antérieur a décrit de nombreux tubes à couche extérieure en  
polyamide pour l'essence des automobiles. On connaît ainsi de la demande de  
brevet européen No. 731.308 des tubes à base de polyamides et d'EVOH pour  
le transport d'essence. Ces tubes peuvent avoir une structure à quatre couches  
20 comprenant respectivement une couche extérieure de polylauryllactame (PA-  
12), une couche de liant qui est une polyoléfine greffée, une couche d'EVOH et  
une couche intérieure en contact avec l'essence comprenant un mélange de  
polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide.

Le brevet européen No. 428.833 décrit un tube à trois couches  
25 comprenant respectivement une couche extérieure de PA-12, une couche de  
liant qui est une polyoléfine greffée et une couche intérieure d'EVOH en  
contact avec l'essence.



Les brevets européens Nos. 428.834 et 477.606 décrivent un tube à cinq couches comprenant respectivement une couche extérieure de PA-12, une couche de liant qui est une polyoléfine greffée, une couche de polycapronamide (PA-6), une couche d'EVOH et une couche intérieure en PA-6 en contact avec  
5 l'essence.

Le brevet américain No. 5.038.833 décrit un tube à trois couches comprenant respectivement une couche extérieure de PA-12, une couche d'EVOH et une couche intérieure en PA-12 en contact avec l'essence.

Le brevet européen No. 1.036.967 décrit un tube multicouche à base de  
10 polyamides, comprenant dans une direction radiale de l'intérieur vers l'extérieur :

- une couche intérieure formée d'un polyamide ou d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, cette couche comportant une charge dispersée de noir de carbone électroconducteur produisant une  
15 résistivité surfacique inférieure à  $10^6 \Omega$ ,

- une couche intermédiaire formée d'un polyamide ou d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, cette couche ne comportant pas de noir de carbone électroconducteur ou de quantité électriquement significative de ce noir de carbone,

- 20 - une couche d'EVOH,

- une couche de liant, et

- une couche extérieure de polyamide,

les couches ci-dessus adhérent entre elles dans leur zone de contact respective.  
Ce tube a de très bonnes propriétés mécaniques et d'étanchéité à l'essence.

Tous ces tubes à couche extérieure en polyamide sont trop coûteux pour les fluides de climatisation. En effet, ils ont été conçus pour résister à des conditions mécaniques très sévères en raison du caractère inflammable de l'essence et cette tenue mécanique n'est pas nécessaire pour les fluides de climatisation. De plus, ces tubes à base de polyamide sont trop rigides et il est difficile de les installer dans les automobiles. Ils conviennent pour l'essence parce qu'il suffit d'un diamètre extérieur de 8 mm mais pour la climatisation les diamètres peuvent être plus importants.

La Société Demanderesse a maintenant mis au point un tube en élastomère vulcanisé (caoutchouc) comprenant une couche d'EVOH et une couche de mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide.

La présente invention concerne un tube multicouche comprenant successivement dans une direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur :

- une première couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche extérieure,
- une deuxième couche formée d'EVOH ou d'un mélange à base d'EVOH,
- une troisième couche formée d'un mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B) à matrice polyamide, et
- éventuellement une quatrième couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche intérieure,

les première, deuxième, troisième et quatrième couches ayant chacune une zone de contact et adhérent entre elles dans leur zone de contact respective.

On peut éventuellement disposer une couche de liant entre la première et la deuxième couche, de même entre la couche éventuelle intérieure et la troisième couche.



Le tube de l'invention peut aussi comprendre une couche de renfort du type textile, par exemple en polyester ou en fils métalliques, disposée entre la première et la deuxième couche. Cette couche de renfort peut être entre la couche de liant et la couche d'EVOH ou entre la couche de liant et la couche  
5 extérieure ou bien encore le liant peut se mettre dans les interstices de la couche de renfort.

Les tubes de l'invention peuvent être de diamètre extérieur compris entre 8 mm et 25 cm. L'épaisseur de la couche d'EVOH peut être comprise entre 10 et 200  $\mu\text{m}$ , celle du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B) à matrice  
10 polyamide entre 25 et 500  $\mu\text{m}$ , celle du liant éventuel entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .

On peut fabriquer ces tubes par coextrusion, chaque couche étant introduite à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse dans une tête de coextrusion qui produit des flux concentriques formant le tube. Cette technique est connue en elle même. Le tube est ensuite passé dans un four ou un tunnel chauffant  
15 pour effectuer la vulcanisation (cross-linking) de l'élastomère. Il est recommandé au cours de la coextrusion d'utiliser une tête de coextrusion dans laquelle le flux d'élastomère reste à une température suffisamment basse (en général de l'ordre de 80 à 120°C) pour ne pas provoquer la vulcanisation avant la formation du tube et surtout boucher l'extrudeuse. On peut aussi fabriquer  
20 par coextrusion un tube ne comprenant pas la première couche d'élastomère puis ultérieurement faire passer ce tube dans un dispositif dit "de gainage" ou "en tête d'équerre" pour le recouvrir de la couche d'élastomère. Il suffit ensuite comme ci dessus de passer le tube dans un four ou un tunnel chauffant pour effectuer la vulcanisation (cross-linking) de l'élastomère. Si le tube comprend  
25 une couche intérieure d'élastomère vulcanisé, alors on commence par fabriquer un tube constitué de cette seule couche, on le vulcanise puis on le reprend dans un dispositif dit "de gainage" ou "en tête d'équerre" pour le recouvrir toutes les autres couches, sauf la couche extérieure d'élastomère, puis on procède comme ci-dessus.

S'agissant de la couche extérieure d'élastomère vulcanisé, les élastomères synthétiques ou naturels vulcanisables convenant pour la mise en oeuvre de la présente invention sont bien connus de l'homme de métier, le terme élastomère dans la définition de la présente invention signifiant que  
5 celui-ci peut être constitué de mélanges de plusieurs élastomères.

Ces élastomères ou mélanges d'élastomères présentent une déformation rémanente à la compression (D.R.C.) à 100°C inférieure à 50% généralement entre 5 et 40%, et de préférence inférieure à 30%.

Parmi ceux-ci, on peut citer le caoutchouc naturel, le polyisoprène ayant  
10 un taux élevé de double liaison en position cis, une émulsion polymérisée à base de copolymère styrène/butadiène, un polybutadiène ayant un taux élevé de double liaison en position cis obtenu par catalyse au nickel, cobalt, titane ou néodymium, un terpolymère éthylène halogéné/propylène/diène, un caoutchouc butyle halogéné, un copolymère séquencé styrène/butadiène, un copolymère  
15 séquencé styrène/isopropène, les produits halogénés des polymères ci-dessus, un copolymère acrylonitrile/butadiène, un élastomère acrylique, un élastomère fluoré, le chloroprène et les caoutchoucs épichlorhydrine.

Si le tube de l'invention ne comprend pas de couche de liant, il est recommandé que l'élastomère soit choisi parmi les élastomères fonctionnalisés,  
20 les élastomères ayant des motifs acrylates, les élastomères halogénés et les caoutchoucs épichlorhydrine. S'agissant des élastomères fonctionnalisés, cette fonction est avantageusement une fonction acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. Dans le cas où les élastomères mentionnés plus haut ne comportent pas de radicaux acide carboxylique ou anhydride desdits acides (ce  
25 qui est le cas de la plupart de ceux-ci), ces radicaux seront apportés par greffage, de façon connue, des élastomères mentionnés ci-dessus où par des mélanges d'élastomères, par exemple avec des élastomères à motifs acryliques tels que l'acide acrylique. De préférence, les élastomères vulcanisables précités



comportent un taux en poids de radicaux acide carboxylique ou anhydride de diacide carboxylique compris entre 0,3 et 10% par rapport auxdits élastomères.

De même, on peut mélanger des élastomères n'ayant pas ni fonctions, ni motifs acrylates, qui ne sont pas halogénés et qui ne sont pas des caoutchoucs épichlorhydrine avec au moins un élastomère choisi parmi les élastomères fonctionnalisés, les élastomères ayant des motifs acrylates, les élastomères halogénés et les caoutchoucs épichlorhydrine.

Parmi les élastomères mentionnés ci-dessus, on peut choisir ceux compris dans le groupe constitué par les élastomères nitriles carboxylés, les élastomères acryliques, les polybutadiènes carboxylés, les terpolymères éthylène/propylène/diène greffés ou les mélanges de ces polymères avec les mêmes élastomères mais non greffés comme les caoutchoucs nitriles, les polybutadiènes et les terpolymères éthylène/propylène/diène, seuls ou en mélange.

Les systèmes de vulcanisation convenant pour la présente invention sont bien connus de l'homme de métier et en conséquence, l'invention n'est pas limitée à un type particulier de systèmes.

Lorsque l'élastomère est à base de monomère insaturé (butadiène, isoprène, vinylidène-norbornène...), on peut citer quatre types de systèmes de vulcanisation :

- Systèmes au soufre constitués de soufre associé aux accélérateurs usuels tels que les sels métalliques de dithiocarbamates (diméthyl dithiocarbamate de zinc, de tellure, etc.), les sulféramides, etc. Ces systèmes peuvent contenir également de l'oxyde de zinc associé à de l'acide stéarique.
- Systèmes donneurs de soufre dans lesquels la majorité du soufre utilisé pour les pontages, provient de molécules soufrées telles que les composés organosoufrés cités plus haut.



- Systèmes aux résines phénoliques constitués de résines formophénoliques difonctionnelles pouvant être halogénées associées à des accélérateurs tels que le chlorure stanneux, l'oxyde de zinc.

5 - Systèmes aux peroxydes. Tous les donneurs de radicaux libres peuvent être utilisés (peroxydes de dicumyle, etc.) en association avec l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.

Lorsque l'élastomère est acrylique (polyacrylate de butyle avec fonctions acides ou époxy ou toute autre fonction réactive permettant la réticulation), on utilise les réticulants habituels à base de diamines (orthotoluidyl guanidine, 10 diphénylguanidine, etc.) ou de diamines bloquées (carbamate d'hexaméthylène diamine etc.).

Les compositions élastomériques peuvent être modifiées pour certaines propriétés particulières (amélioration des propriétés mécaniques par exemple) par l'addition de charges telles que le noir de carbone, la silice, le kaolin, 15 l'aluminium, l'argile, le talc, la craie, etc. Ces charges peuvent être traitées en surface par des silanes, des polyéthylèneglycols ou toute autre molécule de couplage. En général, le taux de charges en parties en poids est compris entre 5 et 100 pour 100 parties d'élastomères.

En outre, les compositions peuvent être assouplies par des plastifiants 20 tels que les huiles minérales dérivées du pétrole, les esters de l'acide phtalique ou de l'acide sébacique, les plastifiants polymères liquides tels que le polybutadiène de faible masse éventuellement carboxylé, et d'autres plastifiants bien connus de l'homme de métier.

Les combinaisons d'agent de vulcanisation utilisées sont telles qu'elles 25 doivent permettre une réticulation complète de l'élastomère selon une cinétique conduisant à de bonnes propriétés de résistance à la séparation de la couche d'élastomère et de la première couche ou de la couche de liant.

S'agissant de la deuxième couche, le copolymère EVOH est aussi appelé copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié à employer selon la présente invention est un copolymère ayant une teneur en éthylène de 20 à 70% en moles, de préférence  
5 de 25 à 70% en moles, le degré de saponification de son composant acétate de vinyle n'étant pas inférieur à 95% en moles. Avec une teneur en éthylène inférieure à 20% en moles, les propriétés barrière dans des conditions de forte humidité ne sont pas aussi élevées qu'on le souhaiterait, tandis qu'une teneur en éthylène dépassant 70% en moles conduit à des baisses des propriétés barrière.  
10 Lorsque le degré de saponification ou d'hydrolyse est inférieur à 95% en moles, les propriétés barrière sont sacrifiées.

On entend par propriétés barrière l'imperméabilité aux gaz, aux liquides et en particulier à l'oxygène, à l'essence pour les automobiles. L'invention concerne plus particulièrement la barrière à l'essence pour les automobiles.

15 Parmi ces copolymères saponifiés, ceux qui ont des indices de fluidité à chaud dans l'intervalle de 0,5 à 100 g/10 minutes sont particulièrement utiles. Avantageusement, le MFI est choisi entre 5 et 30 (g / 10min à 230°C sous 2,16 kg). Le terme "MFI" est une abréviation de "Melt Flow Index" et désigne l'indice de fluidité à l'état fondu.

20 Il est entendu que ce copolymère saponifié peut contenir de faibles proportions d'autres ingrédients comonomères, y compris des  $\alpha$ -oléfines comme le propylène, l'isobutène, l' $\alpha$ -octène, l' $\alpha$ -dodécène, l' $\alpha$ -octadécène, etc., des acides carboxyliques insaturés ou leurs sels, des esters alkyliques partiels, des esters alkyliques complets, des nitriles, des amides et des  
25 anhydrides desdits acides, et des acides sulfoniques insaturés ou leurs sels.

Quant aux mélanges à base d'EVOH, ils sont tels que l'EVOH forme la matrice, c'est-à-dire qu'il représente au moins 40% en poids du mélange, et de préférence au moins 50%. Les autres constituants du mélange sont choisis



parmi les polyoléfines, les polyamides et éventuellement des polymères fonctionnels.

À titre de premier exemple de mélanges à base d'EVOH de la deuxième couche, on peut citer les compositions comprenant :

- 5           - 55 à 99,5 parties en poids de copolymère EVOH, et
- 0,5 à 45 parties en poids de polypropylène et de compatibilisant, leurs proportions étant telles que le rapport de la quantité de polypropylène sur la quantité de compatibilisant est compris entre 1 et 5.

Avantageusement, le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du  
10 polypropylène est plus grand que 5, et de préférence compris entre 5 et 25. Avantageusement, le MFI du polypropylène est compris entre 0,5 et 3 (en g/10mm à 230°C sous 2,16 kg). Selon une forme avantageuse, le compatibilisant est un polyéthylène portant des greffons polyamide et il résulte de la réaction (i) d'un copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X  
15 greffé ou copolymérisé avec (ii) un polyamide. Le copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X greffé est tel que le monomère X est copolymérisé et il peut être choisi parmi les copolymères éthylène-anhydride maléique et les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères comprenant de 0,2 à 10% en poids d'anhydride maléique et de 0 à  
20 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Selon une autre forme avantageuse, le compatibilisant est un polypropylène portant des greffons polyamide qui résulte de la réaction (i) d'un homopolymère ou d'un copolymère du propylène comprenant un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé, avec (ii) un polyamide. Avantageusement, le monomère X est greffé. Le monomère X est  
25 avantageusement un anhydride d'acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'anhydride maléique.

À titre de deuxième exemple de mélanges à base d'EVOH de la deuxième couche, on peut citer les compositions comprenant :

- 50 à 98% en poids d'un copolymère EVOH,
- 1 à 50% en poids d'un polyéthylène, et
- 5        - 1 à 15% en poids d'un compatibilisant constitué d'un mélange d'un polyéthylène de type LLDPE ou métallocène et d'un polymère choisi parmi les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les polyéthylènes métallocènes, le mélange étant cogreffé par un acide carboxylique insaturé ou un dérivé fonctionnel de cet acide.

10        Avantageusement, le compatibilisant est tel que le rapport  $MFI_{10}/MFI_2$  est compris entre 5 et 20, où  $MFI_2$  est l'indice d'écoulement en masse fondue à 190°C sous une charge de 2,16 kg, mesuré suivant ASTM D1238, et  $MFI_{10}$  est l'indice d'écoulement en masse fondue à 190°C sous une charge de 10 kg suivant ASTM D1238.

15        À titre de troisième exemple de mélanges à base d'EVOH de la deuxième couche, on peut citer les compositions comprenant :

- 50 à 98% en poids d'un copolymère EVOH,
- 1 à 50% en poids d'un copolymère éthylène-(méth)acrylate d'alkyle, et
- 20        - 1 à 15% en poids d'un compatibilisant résultant de la réaction (i) d'un copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X greffé ou copolymérisé avec (ii) un copolyamide.

Avantageusement, le copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X greffé ou copolymérisé est tel que le monomère X est copolymérisé et c'est un copolymère de l'éthylène et de l'anhydride maléique ou un

25



copolymère de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et de l'anhydride maléique. Avantageusement, ces copolymères comprennent de 0,2 à 10% en poids d'anhydride maléique, et de 0 à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle.

S'agissant du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B) de la  
5 troisième couche, on entend par polyamide les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames, tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame;

10 - d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides, tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

15 À titre d'exemples de polyamide, on peut citer le PA-6 et le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6).

On peut aussi utiliser avantageusement des copolyamides. On peut citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou de deux lactames ou d'un lactame et d'un acide  
20 alpha oméga aminocarboxylique. On peut encore citer les copolyamides résultant de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un acide dicarboxylique.

À titre d'exemples de lactame, on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes  
25 de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le  $\beta,\beta$ -diméthylpropiolactame, le  $\alpha,\alpha$ -diméthylpropiolactame, l'amyrolactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame.

À titre d'exemples d'acide alpha oméga aminocarboxylique, on peut citer l'acide amino-undécanoïque et l'acide aminododécanoïque. À titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophtalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphtalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophtalique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés) et l'acide dodécanedioïque  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ .

La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être arylique et/ou cyclique saturée. À titre d'exemples, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM) et la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

À titre d'exemples de copolyamide, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryllactame (PA-6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA-6/6,6), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA-6/12/6,6), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11 undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA-6/6,9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryllactame, d'acide amino-11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA-6/6,6/11/12), des copolymères de lauryllactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA-6,9/12).

Avantageusement, le copolyamide est choisi parmi le PA-6/12 et le PA-6/6,6. L'avantage de ces copolyamides est leur température de fusion inférieure à celle du PA-6.



On peut aussi utiliser tout polyamide amorphe sans point de fusion.

Le MFI des polyamides et des mélanges de polyamide et de polyoléfine utilisés selon la présente invention est mesuré selon les règles de l'art à une température de 15 à 20°C au-dessus de la température de fusion du polyamide.

5 S'agissant des mélanges à base de PA-6, le MFI est mesuré à 235°C sous 2,16 kg. S'agissant des mélanges à base de PA-6,6, le MFI est mesuré à 275°C sous 1 kg.

On peut utiliser des mélanges de polyamide. Avantageusement, le MFI des polyamides est compris entre 1 et 50 g/10 min.

10 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant une partie du polyamide (A) par un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, c'est-à-dire en utilisant un mélange comprenant au moins un des polyamides précédents et au moins un copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther.

15 Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers 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  
20 séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols; et

3) séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des  
25 polyétheresteramides. On utilise avantageusement ces copolymères.

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.

- 5        Le polyéther peut être par exemple un polyéthylèneglycol (PEG), un polypropylèneglycol (PPG) ou un polytétraméthylèneglycol (PTMG). Ce dernier est aussi appelé polytétrahydrofurane (PTHF).

La masse molaire en nombre  $\overline{M}_n$  des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000, et de préférence entre 600 et 5 000. La masse  $\overline{M}_n$  des  
10 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  
15 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  
20 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  
25 shore D pouvant être comprises entre 20 et 75, et avantageusement entre 30 et 70, et une viscosité inhérente entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à



250° 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).

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 à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

Des polymères à blocs polyamides et polyéthers sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.331.786, 4.115.475, 4.195.015, 4.839.441, 4.864.014, 4.230.838 et 4.332.920.

Le rapport de la quantité de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther sur la quantité de polyamide est, en poids, compris avantageusement entre 10/90 et 60/40. On peut citer par exemple les mélanges de (i) PA-6 et (ii) copolymère à blocs PA-6 et blocs PTMG, et des mélanges de (i) PA-6 et (ii) copolymère à blocs PA-12 et blocs PTMG.

Quant à la polyoléfine (B) du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B) formant la troisième couche, elle peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier, on a décrit ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :

- les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE (linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène;
- 5       - les homopolymères ou copolymères du propylène;
- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM);
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS),  
10   styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS),  
styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS);
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides  
15   carboxyliques saturés, tel que l'acétate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ou de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemples, on peut  
20   citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés, tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants, tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.), ou encore par des anhydrides d'acides  
25   carboxyliques, tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ce mélange étant cogreffé



avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du polyéthylène, du polypropylène, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène;
- 10       - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM);
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS),  
15       styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS);
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle;
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle;
- 20       - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères .

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de  
25       polyamide) mono aminé (produits décrits dans la demande européenne No. 342.066).

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter-polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique, ou époxy tel que (méth)acrylate  
5 de glycidyle. À titre d'exemples de polyoléfine fonctionnalisée de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/acide (méth)-  
10 acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de  
15 glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans les polyoléfines (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, et peut être  
20 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.

Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.). Le  
25 terme "polyoléfine fonctionnalisée" comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel, tel que diacide,



dianhydride, diépoxy, etc., susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles.

Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure  
5 linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans un large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. Tel qu'indiqué précédemment, le terme "MFI" est une abréviation de "Melt Flow Index" et désigne l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la  
10 norme ASTM 1238.

Avantageusement, les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène, l'hexène, l'octène ou le 4-  
15 méthyl 1-pentène. On peut citer par exemple le polypropylène, les polyéthylènes de haute densité, polyéthylènes de moyenne densité, polyéthylènes de basse densité linéaire, polyéthylènes de basse densité et polyéthylènes de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'homme de l'art comme étant produits selon un procédé "radicalaire", selon une  
20 catalyse de type "Ziegler" ou, plus récemment, selon une catalyse dite "métallocène".

Avantageusement, les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide  
25 carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. À titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle, comme les LOTADER® de la Société Demanderesse ou des polyoléfines greffées par de

l'anhydride maléique, comme les OREVAC® de la Société Demanderesse, ainsi que des ter-polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (méth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés  
5 avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.

Le MFI du polyamide (A) , les MFI des polyoléfines (B1) et (B2) peuvent être choisis dans une large plage. Il est cependant recommandé pour faciliter la dispersion de la polyoléfine (B) que le MFI du polyamide (A) soit plus grand que celui de la polyoléfine (B).

10 Pour de faibles proportions de polyoléfine (B), par exemple 10 à 15 parties, il est suffisant d'utiliser une polyoléfine (B2) non fonctionnalisée. La proportion des polyoléfines (B2) et (B1) dans la phase (B) dépend de la quantité de fonctions présentes dans (B1) ainsi que de leur réactivité. Avantageusement, on utilise des rapports en poids (B1)/(B2) allant de 5/35 à  
15 15/25. On peut aussi, pour de faibles proportions de polyoléfine (B), n'utiliser qu'un mélange de polyoléfines (B1) pour obtenir une réticulation.

Selon une première forme préférée du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B), la polyoléfine (B) comprend (i) un polyéthylène haute densité (HDPE) et (ii) un mélange d'un polyéthylène (C1) et d'un polymère (C2) choisi  
20 parmi les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène, le mélange des polymères (C1) et (C2) étant cogreffé par un acide carboxylique insaturé.

Selon une variante de la première forme, la polyoléfine (B) comprend (i) un polyéthylène haute densité (HDPE), (ii) un polymère (C2) choisi parmi les  
25 élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène, le polymère (C2) étant greffé par un acide carboxylique insaturé et (iii) un polymère (C'2) choisi parmi les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène.



Selon une deuxième forme préférée du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B), la polyoléfine (B) comprend (i) du polypropylène et (ii) une polyoléfine qui résulte de la réaction d'un polyamide (C4) avec un copolymère (C3) comprenant du propylène et un monomère insaturé X, greffé ou  
5 copolymérisé.

Selon une troisième forme préférée du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B), la polyoléfine (B) comprend (i) un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène et (ii) un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.

10 Selon une quatrième forme préférée du mélange de polyamide (A) et de polyoléfine (B), le polyamide (A) est choisi parmi les mélanges de (i) polyamide et (ii) copolymère à blocs PA-6 et blocs PTMG et les mélanges de (i) polyamide et (ii) copolymère à blocs PA-12 et blocs PTMG, le rapport des quantités de copolymère et de polyamide en poids étant compris entre 10/90 et  
15 60/40. Selon une première variante, la polyoléfine (B) comprend (i) un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène et (ii) un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Selon une deuxième variante, la polyoléfine comprend deux polymères fonctionnalisés comprenant au moins 50% en moles de motifs éthylène et pouvant réagir pour former une  
20 phase réticulée.

S'agissant de la première forme du mélange de polyamide et de polyoléfine, les proportions sont avantageusement les suivantes :

- 60 à 70% en poids de polyamide, et  
5 à 15% en poids du mélange des polymères (C1) et (C2) cogreffé,  
25 - le complément étant un polyéthylène haute densité.

S'agissant du polyéthylène haute densité, sa densité est avantageusement comprise entre 0,940 et 0,965, et le MFI entre 0.1 et 5 g/10 min. ( 190°C 2,16 kg). Le polyéthylène (C1) peut être choisi parmi les polyéthylènes cités plus haut. Avantageusement, le polyéthylène (C1) est un polyéthylène haute densité  
5 (HDPE) de densité comprise entre 0,940 à 0,965. Le MFI du polyéthylène (C1) est (sous 2,16 kg - 190°C) entre 0,1 et 3 g/10 min.

Le copolymère (C2) peut être par exemple un élastomère éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM). Le copolymère (C2) peut être aussi un polyéthylène de très basse densité  
10 (VLDPE) qui est soit un homopolymère de l'éthylène, soit un copolymère de l'éthylène et d'une alpha oléfine. Le copolymère (C2) peut aussi être un copolymère de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs  
15 sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides. Avantageusement, le copolymère (C2) est un EPR.

Avantageusement, on utilise 60 à 95 parties de polyéthylène (C1) pour 40 à 5 parties de copolymère (C2).

Le mélange des polymères (C1) et (C2) est greffé avec un acide  
20 carboxylique insaturé, c'est-à-dire que le polyéthylène (C1) et le copolymère (C2) sont cogreffés. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un dérivé fonctionnel de cet acide. Des exemples d'acide carboxylique insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone, tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de  
25 ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés.



monomères de greffage particulièrement préférés. Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthylcyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, x-méthylbicyclo(2,2,1)-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x-méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

10 Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère de greffage sur le mélange des polymères (C1) et (C2). Par exemple, ceci peut être réalisé en chauffant les polymères (C1) et (C2) à température élevée, environ 150° à 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans générateur de radicaux.

15 Dans le mélange des polymères (C1) et (C2) modifié par greffage obtenu de la façon susmentionnée, la quantité du monomère de greffage peut être choisie d'une façon appropriée mais elle est de préférence de 0,01 à 10%, mieux de 600 ppm à 2% par rapport au poids des polymères (C1) et (C2) greffés. La quantité du monomère greffé est déterminée par dosage des  
20 fonctions succiniques par spectroscopie IRTF. Le MFI des polymères (C1) et (C2) cogreffés est de 5 à 30 g/ 10 min. (190°C - 2,16 kg), de préférence 13 à 20.

Avantageusement, le mélange des polymères (C1) et (C2) cogreffés est tel que le rapport  $MFI_{10} / MFI_2$  est supérieur à 18,5,  $MFI_{10}$  désignant l'indice  
25 d'écoulement à 190°C sous une charge de 10 kg et  $MFI_2$  l'indice sous une charge de 2,16 kg. Avantageusement, le  $MFI_{20}$  du mélange des polymères (C1) et (C2) cogreffés est inférieur à 24.  $MFI_{20}$  désigne l'indice d'écoulement à 190°C sous une charge de 21,6 kg.

S'agissant de la variante de la première forme, les proportions sont avantageusement les suivantes :

- 60 à 70 % en poids de polyamide,
- 5 à 10 % en poids de copolymère (C2) greffé, et
- 5 - 5 à 10 % en poids de copolymère (C'2),
- le complément étant un polyéthylène haute densité.

Le copolymère (C2) est avantageusement un EPR ou un EPDM. Le copolymère (C'2) est avantageusement un EPR contenant en poids 70 à 75% d'éthylène.

10 S'agissant de la deuxième forme du mélange de polyamide et de polyoléfine, les proportions sont avantageusement les suivantes :

- 60 à 70% en poids de polyamide,
- 20 à 30% en poids de polypropylène, et
- 3 à 10% en poids d'une polyoléfine qui résulte de la réaction d'un
- 15 polyamide (C4) avec un copolymère (C3) comprenant du propylène et un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé.

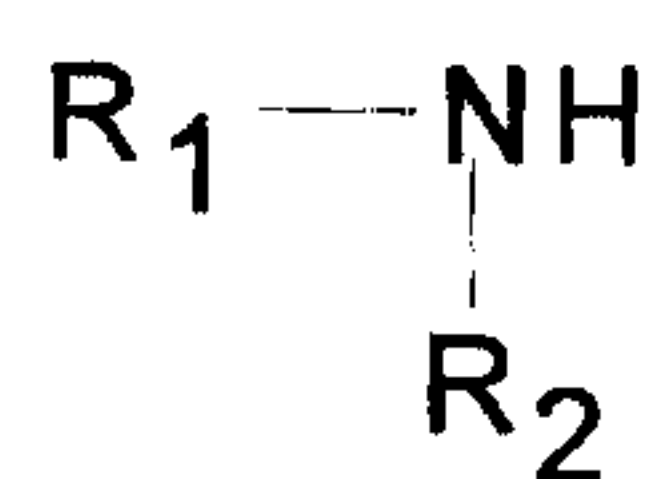
Le MFI du polypropylène est avantageusement inférieur à 0,5 g/10 min (230°C - 2,16 kg), et de préférence compris entre 0,1 et 0,5. De tels produits sont décrits dans le brevet européen No. 647.681.

20 On décrit maintenant le produit greffé de cette deuxième forme de l'invention. On commence par préparer le copolymère (C3) qui est soit un copolymère du propylène et d'un monomère insaturé X, soit un polypropylène sur lequel on greffe un monomère insaturé X. Le monomère X est tout monomère insaturé pouvant être copolymérisé avec le propylène ou greffé sur



le polypropylène et possédant une fonction pouvant réagir avec un polyamide. Cette fonction peut être par exemple un acide carboxylique, un anhydride d'acide dicarboxylique ou un époxyde. À titre d'exemples de monomère X, on peut citer l'acide (méth)acrylique, l'anhydride maléique et les époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. S'agissant des polypropylènes greffés, on peut greffer le monomère X sur des polypropylènes homo ou copolymères, tels que des copolymères éthylène propylène majoritaires en propylène (en moles). Avantageusement, le copolymère (C3) est tel que le monomère X est greffé. Le greffage est une opération connue en soi.

Le polyamide (C4) est un polyamide ou un oligomère de polyamide. Des oligomères de polyamide sont décrits dans les brevets européen No. 342.066 et français No. 2.291.225. Les polyamides ou oligomères (C4) sont les produits de condensation des monomères déjà cités plus haut. On peut utiliser des mélanges de polyamides. On utilise avantageusement le PA-6, le poly(undécanoamide) (PA-11), le PA-12, le copolyamide à motifs 6 et motifs 12 (PA-6/12), et le copolyamide à base de caprolactame, hexaméthylènediamine et acide adipique (PA-6/6,6). Les polyamides ou oligomères (C4) peuvent être à terminaisons acides, amine ou monoamine. Pour que le polyamide ait une terminaison monoamine, il suffit d'utiliser un limiteur de chaîne de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> est un groupement ayant jusqu'à 20 atomes de carbone alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique saturé ou non, un radical aromatique ou une combinaison des précédents. Le limiteur peut être par exemple la laurylamine ou l'oleylamine.

Avantageusement, le polyamide (C4) est un PA-6, un PA-11 ou un PA-12. La proportion de polyamide (C4) dans le mélange (C3) + (C4) en poids est avantageusement comprise entre 0,1 et 60%. La réaction du copolymère (C3) avec le polyamide (C4) s'effectue de préférence à l'état fondu. On peut par exemple malaxer le copolymère (C3) et le polyamide (C4) dans une extrudeuse à une température généralement comprise entre 230 et 250°C. Le temps de séjour moyen de la matière fondue dans l'extrudeuse peut être compris entre 10 secondes et 3 minutes, et de préférence entre 1 et 2 minutes.

S'agissant de la troisième forme du mélange de polyamide et de polyoléfine, les proportions sont avantageusement les suivantes :

- 60 à 70% en poids de polyamide,
- 5 à 15% en poids d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique,
- le complément étant un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène; avantageusement, la densité de ce polyéthylène est comprise entre 0,870 et 0,925, et le MFI est compris entre 0,1 et 5 (190°C - 2.16 kg).

Avantageusement, les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique comprennent de 0,2 à 10% en poids d'anhydride maléique, jusqu'à 40%, et de préférence 5 à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 2 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C. Ces copolymères sont disponibles dans le commerce. Ils sont produits par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars.

S'agissant de la quatrième forme du mélange de polyamide et de polyoléfine, les proportions sont avantageusement les suivantes, dépendant s'il s'agit d'une première ou d'une deuxième variante.



Selon la première variante:

- 60 à 70% en poids du mélange de polyamide et de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, et
- 5 à 15% d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique,
- le complément étant un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène; avantageusement, sa densité est comprise entre 0,870 et 0,925, et le MFI est compris entre 0,1 et 5 (190°C - 2.16 kg).

Avantageusement, les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, jusqu'à 40%, et de préférence 5 à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 2 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C. Ces copolymères sont disponibles dans le commerce. Ils sont produits par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars.

Selon la deuxième variante:

- 40 à 95% en poids du mélange de polyamide et de copolymère à blocs polyamide et blocs polyéther, et
- 60 à 5% en poids d'un mélange d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique et d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle -méthacrylate de glycidyle.

Le copolymère à l'anhydride a été défini dans la première variante, Le copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/ méthacrylate de glycidyle peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, avantageusement de 5 à 40% et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

Avantageusement, le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est de préférence de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100  
5 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), et la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères.

On peut ajouter des catalyseurs pour accélérer la réaction entre les fonctions époxy et anhydride. Parmi les composés capables d'accélérer la  
10 réaction entre la fonction époxy et la fonction anhydride, on peut citer notamment :

- des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthyl-amino-4-  
15 pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthyl-hydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
- des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine,
- 20 - des alkyldithiocarbamates de zinc,
- des acides.

La préparation des mélanges de la troisième couche peut se faire par mélange des différents constituants à l'état fondu dans les appareillages habituels de l'industrie des polymères thermoplastiques.

25 S'agissant de la couche éventuelle intérieure d'élastomère vulcanisé, l'élastomère peut être choisi parmi ceux qu'on a cités pour la couche intérieure.



On peut choisir le même que celui de la couche extérieure ou élastomère différent.

S'agissant des couches de liant, on définit ainsi tout produit qui permet une bonne adhésion entre les couches concernées c'est à dire entre la couche  
5 extérieure en élastomère vulcanisé et la couche d'EVOH et entre la couche de mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide et la couche intérieure en élastomère vulcanisé. Le liant est choisi avantageusement parmi les polyoléfines fonctionnalisées et les copolyamides.

À titre d'exemples de liant à base de polyoléfines fonctionnalisées, on  
10 peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène et d'au moins une alpha oléfine, des mélanges de ces polymères, tous ces polymères étant greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple, l'anhydride maléique, ou des mélanges de ces polymères  
15 greffés et de ces polymères non greffés,

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides, (iv) les  
20 époxydes insaturés o ces copolymères pouvant être greffés par des anhydrides d'acides dicarboxyliques insaturés tels que l'anhydride maléique ou des époxydes insaturés tels que le méthacrylate de glycidyle.

Quant aux liants du type copolyamides utilisables selon la présente invention, ils ont une température de fusion (Norme DIN 53736B) comprise  
25 entre 60 et 200°C et leur viscosité relative en solution peut être comprise entre 1,3 et 2,2 (Norme DIN 53727, solvant m-crésol, concentration 0,5 g/100 ml, température 25°C, viscosimètre Ubbelohde). Leur rhéologie à l'état fondu est

de préférence proche de celle des matériaux de la couche extérieure et de la couche intérieure.

Les copolyamides proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha-oméga aminocarboxyliques de lactames ou de diacides carboxyliques et  
5 diamines.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, les copolyamides utilisés comme liants résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide  
10 aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne pouvant être par exemple une monoamine ou une diamine ou un monoacide carboxylique ou un diacide carboxylique. Parmi les limiteurs de chaîne, on peut citer notamment l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide stéarique, la dodecanediamine. Les  
15 copolyamides de ce premier type peuvent comprendre aussi des motifs qui sont des restes de diamines et diacides carboxyliques.

À titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide nonanedioïque, l'acide sébacique et l'acide dodécanedioïque.

À titre d'exemples d'acide alpha oméga aminocarboxylique, on peut citer  
20 l'acide aminocaproïque, l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque.

À titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame et le lauro lactame (2-azacyclotridécanone).

Selon un deuxième mode de réalisation préféré de l'invention, les  
25 copolyamides utilisés comme liants résultent de la condensation d'au moins un acide alpha-oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique,



le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut.

La diamine peut être une diamine aliphatique branchée, linéaire ou cyclique ou encore arylique.

- 5 À titre d'exemples, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyl pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

À titre d'exemples de copolyamide, on peut citer les suivants :

- 10 a) Le copolyamide 6 / 12 / IPD.6

dans lequel :

6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame,

12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauro lactame (2-azacyclotridécanone),

- 15 IPD.6 désigne des motifs résultant de la condensation de l'isophorone diamine et de l'acide adipique. Les proportions en poids sont respectivement 20/65/15.

La température de fusion est de 125°C à 135°C.

- b) Le copolyamide 6 / 6.6 / 12

- 20 dans lequel :

6 désigne des motifs résultant de la condensation du caprolactame,

6.6 désigne des motifs hexaméthylène adipamide (l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique),

12 désigne des motifs résultant de la condensation du laurolactame (2-azacyclotridécanone),

Les proportions en poids sont respectivement 40/20/40.

La température de fusion est de 115°C à 127°C.

5 c) Le copolyamide pip.12/pip.9/11

dans lequel:

pip.12 désigne des motifs résultant de la condensation de la pipérazine et du diacide en C<sub>12</sub>,

10 pip.9 désigne des motifs résultant de la condensation de la pipérazine et du diacide en C<sub>9</sub>,

11 désigne les motifs résultants de la condensation de l'acide aminoundécanoïque.

Les proportions en poids sont respectivement 35/35/30.

15 Les procédés de fabrication des copolyamides sont connus de l'art antérieur et ces copolyamides peuvent être fabriqués par polycondensation, par exemple en autoclave.

Les différentes couches du tube de l'invention, y compris les couches de liant, peuvent contenir en outre au moins un additif choisi parmi :

- les charges (minérales, anti-feu...),
- 20 - les fibres,
- les colorants,
- les pigments,



- les azurants,
- les anti-oxydants,
- les stabilisateurs UV.

Le tube selon l'invention est utile pour le fluide du système d'air  
5 conditionné. Ce tube est aussi utile pour des liquides contenant des substances  
volatiles en évitant un appauvrissement du liquide en cette substance volatile. Il  
est également utile pour le liquide de refroidissement des moteurs et pour  
l'huile.

Les modes de réalisation de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Tube multicouche comprenant successivement dans une direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur :

- 5           – une première couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche extérieure,
- une deuxième couche formée d'un copolymère éthylène - alcool vinylique ou d'un mélange à base d'un copolymère éthylène - alcool vinylique,
- une troisième couche formée d'un mélange de polyamide et de  
10 polyoléfine à matrice polyamide, et
- le cas échéant, une quatrième une couche formée d'élastomère vulcanisé et définissant une couche intérieure,

les première, deuxième, troisième et quatrième couches ayant chacune une zone de contact et adhérent entre elles dans leur zone de contact respective.

15           2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche de liant entre la première couche et la deuxième couche.

3. Tube selon la revendication 2, caractérisé en ce que le liant est à base de polyoléfines fonctionnalisées.

4. Tube selon la revendication 2, caractérisé en ce que le liant est à  
20 base de copolyamides.

5. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche de liant entre la troisième couche et la quatrième couche.



6. Tube selon la revendication 5, caractérisé en ce que le liant de la couche disposée entre la troisième couche et la quatrième couche est à base de polyoléfines fonctionnalisées.

7. Tube selon la revendication 5, caractérisé en ce que liant de la  
5 couche disposée entre la troisième couche et la quatrième couche est à base de copolyamides.

8. Tube selon la revendication 4 ou 7, caractérisé en ce que les  
copolyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga  
aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de  
10 carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même  
nombre d'atomes de carbone.

9. Tube selon la revendication 4 ou 7, caractérisé en ce que les  
copolyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha-oméga  
aminocarboxylique, au moins une diamine et au moins un diacide  
15 carboxylique.

10. Tube selon la revendication 4 ou 7, caractérisé en ce que les  
copolyamides résultent de la condensation d'au moins une diamine et au moins  
un diacide carboxylique.

11. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,  
20 caractérisée en ce que la polyoléfine de la troisième couche comprend (i) un  
polyéthylène haute densité et (ii) un mélange d'un polyéthylène C1 et d'un  
polymère C2 choisi dans le groupe constitué par les élastomères, les  
polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène, le mélange  
du polyéthylène C1 et du polymère C2 étant cogreffé par un acide carboxylique  
25 insaturé.

12. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la polyoléfine de la troisième couche comprend (i) un polyéthylène haute densité, (ii) un polymère C2 choisi dans le groupe constitué par les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène, le polymère C2 étant greffé par un acide carboxylique insaturé, et (iii) un polymère C'2 choisi dans le groupe constitué par les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité et les copolymères de l'éthylène.

13. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la polyoléfine de la troisième couche comprend (i) du polypropylène et (ii) une polyoléfine qui résulte de la réaction d'un polyamide avec un copolymère comprenant du propylène et un monomère insaturé, greffé ou copolymérisé.

14. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la polyoléfine de la troisième couche comprend (i) un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène et (ii) un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.

15. Structure selon l'une quelconque des revendication 1 à 10, caractérisée en ce que le polyamide de la troisième couche est choisi dans le groupe constitué par les mélanges de (i) polyamide et (ii) copolymère à blocs polycapronamide et blocs polytétra/méthylène/glycol et les mélanges de (i) polyamide et (ii) copolymère à blocs polylauryllactame et blocs polytétra/méthylène/glycol, le rapport des quantités de copolymère et de polyamide en poids étant compris entre 10/90 et 60/40 .

16. Structure selon la revendication 15, caractérisée en ce que la polyoléfine de la troisième couche comprend (i) un polyéthylène de type LLDPE, VLDPE ou métallocène et (ii) un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.



17. Structure selon la revendication 15, caractérisée en ce que la polyoléfine comprend deux polymères fonctionnalisés comprenant au moins 50% en moles de motifs éthylène et aptes à réagir pour former une phase réticulée.