



Office de la Propriété

Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

Canadian  
Intellectual Property  
Office

An agency of  
Industry Canada

CA 2389878 A1 2002/12/19

(21) 2 389 878

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN  
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/06/19

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/12/19

(30) Priorité/Priority: 2001/06/19 (0108028) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C09J 179/04, B32B 7/12, B32B 27/08,  
C09J 177/06

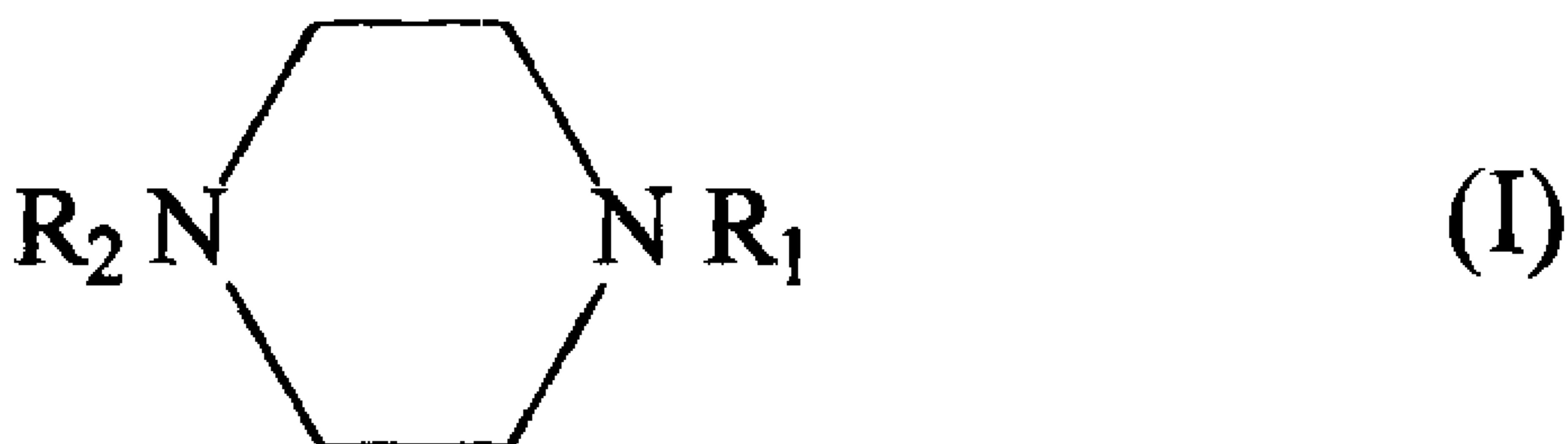
(71) Demandeur/Applicant:  
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
BUSSI, PHILIPPE, FR;  
LACROIX, CHRISTOPHE, FR;  
SILAGY, DAVID, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : STRUCTURE COMPRENANT UNE COUCHE EN POLYMER FLUORE ET UN LIANT A BASE DE  
PIPERAZINE

(54) Title: STRUCTURE CONSISTING OF A FLUOROPOLYMER AND A PIPERAZINE-BASED BINDER



(57) Abrégé/Abstract:

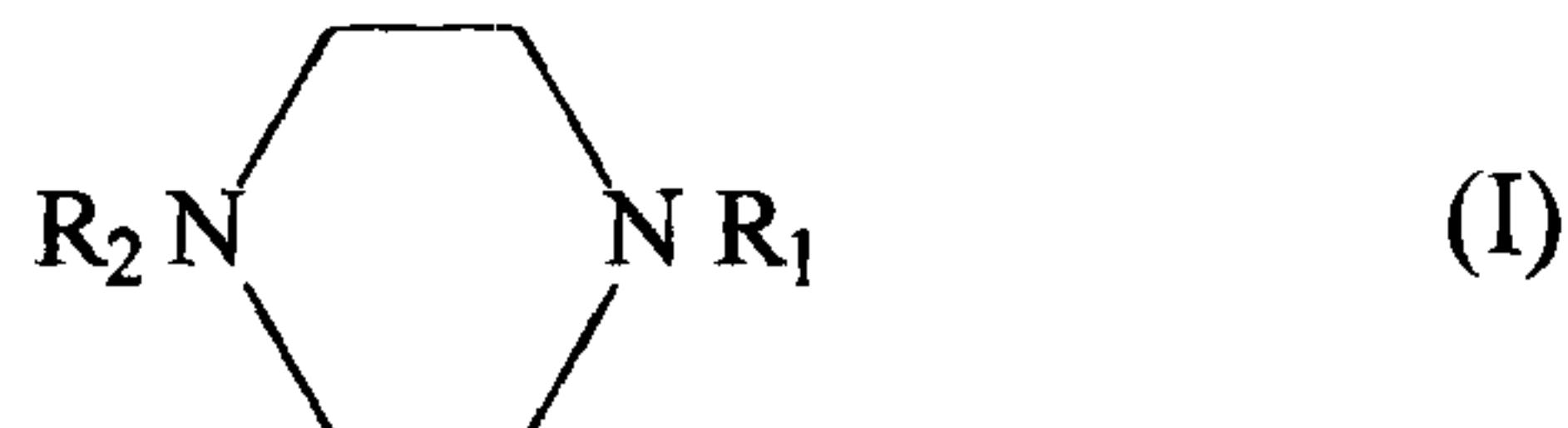
La présente invention concerne une structure comprenant une couche de polymère fluoré et directement attachée sur l'une de ses faces une couche de liant à base de polyamide qui résulte de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I): (voir formule I) dans laquelle : R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>1</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>2</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant être identiques ou différents. La structure selon l'invention est particulièrement utile sous forme de tube de transport d'essence entre le réservoir et le dispositif d'injection dans les moteurs des automobiles.

**STRUCTURE COMPRENANT UNE COUCHE EN POLYMÈRE  
FLUORÉ ET UN LIANT À BASE DE PIPÉRAZINE**

5

**ABRÉGÉ**

La présente invention concerne une structure comprenant une couche de polymère fluoré et directement attachée sur l'une de ses faces une couche de liant à base de polyamide qui résulte de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I) :



dans laquelle : R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub>  
 15 dans lequel Z<sub>1</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>2</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant être identiques ou différents. La structure selon 20 l'invention est particulièrement utile sous forme de tube de transport d'essence entre le réservoir et le dispositif d'injection dans les moteurs des automobiles.

STRUCTURE COMPRENANT UNE COUCHE EN POLYMÈRE  
FLUORÉ ET UN LIANT À BASE DE PIPÉRAZINE

-----

La présente invention concerne une structure comprenant une couche de 5 polymère fluoré et un liant qui est un polymère à base de pipérazine.

Les polymères fluorés se caractérisent par une bonne résistance thermique, une bonne résistance chimique notamment aux solvants ainsi qu'une bonne résistance aux rayonnements UV par exemple. Ils sont aussi dotés de qualités d'imperméabilité aux gaz et aux liquides et possèdent des propriétés d'isolation 10 électrique. Néanmoins, leur adhérence est très faible voir nulle sur un grand nombre de substrats.

Le brevet européen No. 450.994 décrit un liant constitué d'un mélange de fluorure de polyvinylidène (PVDF), de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et copolymère cœur écorce (core shell) à écorce acrylique. Ce liant est utilisé pour 15 faire adhérer un film de PVDF sur un substrat en terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

La demande internationale publiée No. WO 96 05964 décrit le collage de films de PVDF sur des polyoléfines ou des polyamides. Selon cette demande, on dépose une polyamine telle que par exemple l'hexaméthylène diamine en solution 20 dans un alcool sur une face du film de PVDF et on presse à chaud le film de PVDF revêtu de la diamine sur le film de polyoléfine ou polyamide, la face revêtue de la diamine étant disposée du côté du film de polyoléfine ou polyamide.

Le brevet européen No. 918.071 décrit un polyamide contenant des motifs pipérazine et terminé amine comme agent de réticulation des résines époxy. Ceci 25 permet d'augmenter la résistance à la corrosion et l'adhésion sur support humide.

Le brevet européen No. 378.205 décrit un polyamide obtenu par condensation d'un acide gras, d'une diamine et d'une alkylpipérazine. Ce polyamide est utilisé pour coller du chlorure de polyvinyle (PVC) sur des métaux.

Le brevet britannique No. 2.173.809 est proche du précédent et il décrit un 5 polyamide obtenu par condensation d'un acide gras, d'une diamine, de pipérazine et d'un polyetherdiamine. Ce polyamide est utilisé pour coller du poly(chlorure de vinylidène) sur lui même ou sur du PVC.

Les brevets américain No. 4.611.051 et français No. 2.386.573 sont proches des deux précédents.

10 Les quatre brevets précédents décrivant des liants en polyamide à base de pipérazine ne décrivent pas et ne suggèrent pas d'utiliser ces liants pour du PVDF.

Le liant décrit dans le brevet européen No. 450.994 est un mélange de trois polymères; il est nécessaire de le préparer par mélange des trois polymères à l'état fondu. De plus, pour le coextruder avec le PVDF et l'ABS, il est nécessaire de le 15 refondre, ou de l'utiliser à la suite de sa préparation, à une température qui est au moins la température de fusion du PVDF (195°C). Si on ne respecte pas cette température, l'adhésion du PVDF et de l'ABS n'est pas bonne.

La Demandante a maintenant trouvé que des polyamides qui résultent de la condensation de la pipérazine (ou d'une aminoalkylpipérazine) avec un diacide 20 étaient de bons liants entre le PVDF et un substrat. De plus, ces liants sont faciles à fabriquer et se mettent en œuvre dans une large plage de température garantissant une bonne adhésion du PVDF sur le substrat.

La présente invention concerne une structure comprenant une couche de polymère fluoré ayant deux faces, et directement attachée sur l'une des faces de la 25 couche de polymère fluoré, une couche de liant à base de polyamide qui résulte de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I):



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>1</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, et

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>2</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone,

10 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant être identiques ou différents.

Le liant peut comprendre d'autres motifs choisis parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques et des diamines différentes de la diamine de la formule (I).

15 Le liant peut être aussi un copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers, les blocs polyamides résultant de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I). Les blocs polyamides peuvent comprendre comme ci dessus d'autres motifs choisis parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques et des diamines différentes de la diamine de la formule (I).

La structure comprenant une couche de polymère fluoré et directement attachée sur l'une de ses faces la couche de liant peut être réalisée par coextrusion ou par couchage de la couche de liant sur la couche de polymère fluoré. Elle peut être collée à chaud par pressage sur un substrat du côté du liant. Le substrat peut être un métal, du bois, du verre ou un polymère. La structure de l'invention peut être aussi réalisée par coextrusion de la couche de polymère fluoré et de la couche

de liant et simultanément collée sur le substrat. Elle peut être aussi obtenue par lamination.

L'invention concerne aussi une structure comprenant respectivement une couche de substrat, la couche de liant précitée et une couche de polymère fluoré.

- 5 Les couches de substrat et de polymère fluoré peuvent être par exemple des feuilles, des films, des profilés ou des tubes. Ainsi, la structure de l'invention peut être un film ou un tube tricouche. Cette structure peut être aussi réalisée directement par coextrusion des trois couches. On peut aussi coextruder la couche de liant et la couche de substrat ou couper la couche de liant sur le substrat, puis  
10 coller simultanément ou ultérieurement à chaud cette bicouche substrat-liant sur le polymère fluoré du côté du liant.

L'invention concerne également une structure comprenant respectivement une couche du liant, une couche de polymère fluoré et une autre couche du liant.

- Cette structure peut être réalisée par coextrusion ou par couchage du liant sur  
15 chaque face d'une couche de polymère fluoré ou encore par coextrusion d'une couche de polymère fluoré et d'une couche de liant, puis couchage d'une autre couche de liant du côté du polymère fluoré sur la bicouche polymère fluoré-liant. Cette structure peut être disposée entre deux couches de substrat et peut se présenter sous forme de plaque, de film, de profilé ou de tube. Elle est  
20 particulièrement utile sous forme de tube de transport d'essence entre le réservoir et le dispositif d'injection dans les moteurs des automobiles.

S'agissant du polymère fluoré, on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupement fluoroalkyle ou un groupement fluoroalkoxy.

À titre d'exemples de monomère, on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène ( $\text{VF}_2$ ); le trifluoroéthylène ( $\text{VF}_3$ ); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(methyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro( 1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  dans laquelle X est  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCN}$  ou  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; le produit de formule  $\text{F}(\text{CF}_2)\text{nCH}_2\text{O}\text{CF}=\text{CF}_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle  $\text{R}_1$  est un atome d'hydrogène ou un groupement  $\text{F}(\text{CF}_2)\text{z}$  dans lequel z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$  dans laquelle  $\text{R}_3$  est  $\text{F}(\text{CF}_2)\text{z}$ - où z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyléthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère. Il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène.

Avantageusement, le polymère fluoré est choisi parmi :

- les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène ( $\text{VF}_2$ ) contenant de préférence au moins 50% en poids de  $\text{VF}_2$ , le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène ( $\text{VF}_3$ ) et le tétrafluoroéthylène (TFE),
- les homo- et copolymères du trifluoroéthylène ( $\text{VF}_3$ ), et
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs  $\text{VF}_2$  et/ou  $\text{VF}_3$ .

De préférence, le polymère fluoré est du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) homopolymère. Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

Ainsi, les PVDF commercialisés sous la marque de commerce KYNAR® 710 ou 720 sont parfaitement adaptés pour cette formulation.

La couche de polymère fluoré peut comprendre des additifs, des charges, un ou plusieurs produits électroconducteurs, des modifiants choc du type core shell (cœur écorce) acrylique, un polymère (P1) constitué essentiellement de motifs (méth)acrylate d'alkyle et pouvant contenir un modifiant choc acrylique du type core shell, des copolymères à blocs et particulièrement ceux du type ABC. Avantageusement, cette couche contient au moins 50 % en poids de polymère fluoré.

À titre d'exemples de produit électroconducteur, on peut citer les métaux et les produits à base de carbone. À titre d'exemples de produit à base de carbone, on peut citer le graphite, le noir de carbone et les fibres de carbone.

Le polymère (P1) constitué essentiellement de motifs (méth)acrylate d'alkyle peut comprendre aussi des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool, anhydride. À titre d'exemples de polymère (P1), on peut citer les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle. Des (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4ième édition, Vol. 1, pages 292-293 et Vol. 16, pages 475-478. On peut encore citer des copolymères d'au moins deux de ces (méth)acrylates et des copolymères d'au moins un (méth)acrylate avec au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le

butadiène, le styrène, l'isoprène, pourvu que la proportion de (méth)acrylate soit d'au moins 50% en moles. Le polymère (P1) est avantageusement le PMMA. Ces polymères (P1) sont soit constitués des monomères et éventuellement des comonomères cités plus haut et ne contiennent pas de modifiant choc, soit ils 5 contiennent en plus un modifiant choc acrylique. Les modifiants choc acryliques sont par exemple des copolymères statistiques ou séquencés d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, le butadiène, l'isoprène et d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile et les (méth)acrylate d'alkyle; ils peuvent être de type core-shell. Ces modifiants choc acryliques peuvent être mélangés avec 10 le polymère (P1) une fois préparé ou être introduit au cours de la polymérisation du polymère (P1), ou préparés simultanément au cours de la polymérisation du polymère (P1). La quantité de modifiant choc acrylique peut être par exemple de 0 à 30 parties pour 100 à 70 parties de polymère (P1) et avantageusement de 5 à 20 parties pour 95 à 20 parties de polymère (P1). On ne sortirait pas du cadre de 15 l'invention si le polymère (P1) était un mélange de deux ou plusieurs des polymères précédents.

Le copolymère à blocs comportant au moins trois blocs A, B et C est tel que le bloc A est relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une ou plusieurs liaisons simples covalentes. Les blocs A, B et C sont incompatibles entre eux et A 20 est compatible avec le polymère fluoré.

Avantageusement, le bloc A est choisi parmi les homo- et copolymères d'(alkyl)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou d'acrylate de méthyle ou d'éthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle.

Avantageusement, le bloc A est du PMMA. De préférence, ce PMMA est 25 syndiotactique et sa température de transition vitreuse  $Tg(A)$  mesurée par analyse thermique différentielle, est de +120°C à +140°C.

Avantageusement, la température de transition vitreuse Tg(B) du bloc B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à - 40°C.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. Le bloc B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes), notamment le poly(butadiène), le poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes, on utilise avantageusement ceux dont la Tg(B) est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg(B) (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénéation selon les techniques habituelles.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (méth)acrylate d'alkyle. On obtient les Tg(B) suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle, (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc A pour respecter la condition des blocs B et A incompatibles.

De préférence, les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

De préférence, le bloc C a une température de transition vitreuse Tg(C) ou une température de fusion Tf(C) supérieure à la Tg(B) du bloc B. Cette caractéristique confère la possibilité que le bloc C soit à l'état vitreux ou soit dans un état partiellement cristallin et le bloc B à l'état élastomérique, pour une même température d'utilisation Tp.

Avantageusement, le bloc C est choisi parmi les homopolymères ou les copolymères du styrène ou de l' $\alpha$ -méthylstyrène.

Les triblocs qui contiennent des séquences dérivant d'(alkyl)acrylate d'alkyle peuvent notamment être préparés par polymérisation anionique, par 5 exemple selon les procédés décrits dans les demandes européennes publiées Nos. 524.054 et 749.987.

De préférence, le tribloc ABC est du poly(méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

Le copolymère tribloc ABC peut contenir, comme produits secondaires de 10 sa synthèse, un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C. Le copolymère tribloc ABC peut aussi contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

En effet, la synthèse d'un copolymère tribloc se fait préférentiellement en réunissant successivement le bloc A au bloc B puis au bloc C, ou inversement le 15 bloc C au bloc B puis au bloc A, suivant la nature des trois blocs A, B et C. Le bloc A est par définition celui qui est compatible avec le polymère fluoré. Le copolymère tribloc ABC peut aussi contenir des copolymères blocs linéaires symétriques ou en étoiles du type ABA ou CBC.

Avantageusement, la quantité totale en poids des produits secondaires de 20 synthèse, c'est à dire de ces homopolymères A, C ou copolymères blocs AB, BC, ABA et CBC, est inférieure à 2 fois la quantité de tribloc ABC. De préférence, cette quantité est inférieure à une fois et mieux encore 0,5 fois la quantité de tribloc ABC. Plus précisément, les produits secondaires sont essentiellement le dibloc BC. La quantité de dibloc BC peut être comprise entre 25 et 35 parties en 25 poids pour respectivement 75 à 65 parties de ABC, et est avantageusement d'environ 30 parties pour 70 parties de ABC.

La masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) du copolymère tribloc, y compris les produits secondaires de synthèse, est généralement supérieure ou égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol<sup>-1</sup>. Avantageusement, le copolymère tribloc ABC, y compris les produits secondaires,  
5 est constitué de :

- 20 à 93 et de préférence de 30 à 70 parties en poids de blocs A,
- 5 à 68 et de préférence de 10 à 40 parties en poids de blocs B,
- 2 à 65 et de préférence de 5 à 40 parties en poids de blocs C.

S'agissant du liant et d'abord la diamine de formule (I), on peut citer à titre  
10 d'exemple les diamines dans lesquelles R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent un atome d'hydrogène (pipérazine), et celles dans lesquelles R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène et R<sub>2</sub> est un groupement -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.

À titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophthalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4-  
15 cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphthalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulfoisophthalique, les acides gras dimérisés et l'acide dodécanédioïque HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-COOH. Ces acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés.

La condensation de la diamine de formule (I) avec le diacide s'effectue  
20 selon les techniques connues de synthèse des polyamides. On peut utiliser un mélange de diacides et/ou un mélange de diamines de formule (I).

Le liant peut comprendre d'autres motifs choisis parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques et des diamines différentes de la diamine de la formule (I). À titre d'exemples d'acide alpha oméga amino carboxylique, on peut  
25 citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant

l'acide alpha oméga amino carboxylique par le lactame correspondant s'il existe. À titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. L'autre diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes; elle peut être arylque et/ou cyclique saturée. À titre d'exemples, on peut 5 citer l'hexaméthylènediamine, la tetraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la decaméthylène diamine, la dodecaméthylène diamine, le 1,5 diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-diamino-hexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM), le 10 para amino dicyclohexylméthane (PACM) et la métaxylylène diamine (MXD).

Avantageusement, le liant contient au moins 50% en poids de motifs constitués des restes de la diamine de formule (I) condensés avec le diacide.

Selon une autre forme de l'invention, le liant est un copolymère à blocs 15 polyamides et blocs polyéthers, les blocs polyamides résultant de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I). En d'autres termes, les blocs polyamides du copolymère à blocs polyamides et blocs polyéther représentent le liant décrit dans le paragraphe précédent.

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des 20 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 séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par 25 cyanoéthylation et hydrogénéation 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 séquences polyamides à bouts de chaînes carboxyliques sont obtenues en utilisant un limiteur de chaîne diacide, c'est à dire qu'on effectue la condensation de la diamine de formule (I) et du diacide avec un excès de ce diacide ou en ajoutant un autre diacide. Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines sont obtenues en utilisant un limiteur de chaîne diamine, c'est à dire qu'on effectue la condensation de la diamine de formule (I) et du diacide avec un excès de cette diamine ou en ajoutant une autre diamine. Les séquences polyamides peuvent comprendre d'autres motifs choisis parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques et des diamines différentes de la diamine de la formule (I). Des exemples de tels monomères ont été cités plus haut.

Avantageusement, le copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers contient au moins 50% en poids de motifs constitués des restes de la diamine de formule (I) condensés avec le diacide.

Les blocs polyéther peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers. Les blocs polyéther peuvent contenir des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou du polytétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément deux ou trois types de blocs choisis parmi les blocs PEG constitués de motifs oxyde d'éthylène, les blocs PPG constitués de motifs oxyde de propylène et les blocs PTMG constitués de motifs tétraméthylène glycol, appelés aussi polytétrahydrofurane.

La quantité de blocs polyéther dans le copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 55% en poids, et de préférence 20 à 45% en poids, du copolymère à blocs polyamides et blocs polyéthers.

Les copolymères de la présente invention sont avantageusement ceux décrits au point 3.

Les copolymères de l'invention peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique on 5 utilise essentiellement deux procédés l'un dit en deux étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en deux étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques puis, dans une deuxième étape, à ajouter le polyéther et un catalyseur. La réaction de préparation du polyamide à extrémités carboxyliques se fait habituellement entre 180 et 300°C, de préférence 200 à 260°C. La pression 10 dans le réacteur s'établit entre 5 et 30 bars et on la maintient environ 2 heures. On réduit lentement la pression en mettant le réacteur à l'atmosphère, puis on distille l'eau excédentaire par exemple une heure ou deux.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé, on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou 15 plusieurs fois, de même pour le catalyseur. Selon une forme avantageuse, on ajoute d'abord le polyéther, la réaction des extrémités OH du polyéther et des extrémités COOH du polyamide commence avec formations de liaison ester et élimination d'eau ; on élimine le plus possible l'eau du milieu réactionnel par distillation, puis on introduit le catalyseur pourachever la liaison des blocs polyamide et des blocs 20 polyéther. Cette deuxième étape s'effectue sous agitation de préférence sous un vide d'au moins 5 mm Hg (650 Pa) à une température telle que les réactifs et les copolymères obtenus soient à l'état fondu. À titre d'exemple, cette température peut être comprise entre 100 et 400°C et le plus souvent 200 et 300°C. La réaction est suivie par la mesure du couple de torsion exercée par le polymère fondu sur 25 l'agitateur ou par la mesure de la puissance électrique consommée par l'agitateur. La fin de la réaction est déterminée par la valeur du couple ou de la puissance cible. Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de faciliter la

liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

À titre d'exemples de dérivé pouvant être utilisé à titre de catalyseur, on peut citer les tétraalcoxydes qui répondent à la formule générale  $M(OR)_4$  dans laquelle M représente le titane, le zirconium ou le hafnium et les radicaux R, identiques ou différents, désignent des radicaux alcoyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 24 atomes de carbone. Les radicaux alcoyles en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub> parmi lesquels sont choisis les radicaux R des tétraalcoxydes utilisés comme catalyseurs dans le procédé ci-dessus sont par exemple tels que méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, butyl, éthylhexyl, décyl, dodécyl, hexadodécyl. Les catalyseurs préférés sont les tétraalcoxydes pour lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alcoyles en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>. Des exemples de tels catalyseurs sont notamment Z<sub>r</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Z<sub>r</sub>(O-isoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Z<sub>r</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Z<sub>r</sub>(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>, Z<sub>r</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>f</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>f</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, H<sub>f</sub>(O-isoC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>.

Le catalyseur utilisé dans le procédé ci-dessus peut consister uniquement en un ou plusieurs des tétraalcoxydes de formule  $M(OR)_4$  définie précédemment. Il peut encore être formé par l'association d'un ou plusieurs de ces tétraalcoxydes avec un ou plusieurs alcoolates alcalins ou alcalino-terreux de formule (R<sub>1</sub>O)<sub>p</sub>Y dans laquelle R<sub>1</sub> désigne un reste hydrocarboné, avantageusement un reste alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>24</sub>, et de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, Y représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et p est la valence de Y. Les quantités d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux et de tétraalcoxydes de zirconium ou de hafnium que l'on associe pour constituer le catalyseur mixte peuvent varier dans de larges limites. On préfère toutefois utiliser des quantités d'alcoolate et de tétraalcoxydes telles que la

proportion molaire d'alcoolate soit sensiblement égale à la proportion molaire de tétraalcoxyde.

La proportion pondérale de catalyseur, c'est-à-dire du ou des tétraalcoxydes lorsque le catalyseur ne renferme pas d'alcoolate alcalin ou alcalino-terreux ou bien de l'ensemble du ou des tétraalcoxydes et du ou des alcoolates alcalins ou alcalino-terreux lorsque le catalyseur est formé par l'association de ces deux types de composés, varie avantageusement de 0,01 à 5 % du poids du mélange du polyamide dicarboxylique avec le polyoxyalcoylène glycol, et se situe de préférence entre 0,05 et 2 % de ce poids.

À titre d'exemples d'autres dérivés pouvant être utilisés à titre de catalyseurs, on peut citer aussi les sels du métal M, en particulier les sels du métal M et d'un acide organique et les sels complexes entre l'oxyde du métal M et/ou l'hydroxyde du métal M et un acide organique. Avantageusement, l'acide organique peut être l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide lauryque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique, l'acide linolique, l'acide linolénique, l'acide cyclohexane carboxylique, l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique ou l'acide crotonique. Les acides acétique et propionique sont particulièrement préférés. Avantageusement, le métal M est le zirconium. Ces sels peuvent s'appeler sels de zirconyle. La Demanderesse sans être liée par cette explication pense que ces sels de zirconium et d'un acide organique ou les sels complexes cités plus haut libèrent  $ZrO^{++}$  au cours du procédé. On utilise le produit vendu sous le nom d'acétate de zirconyle. La quantité à utiliser est la même que pour les dérivés de formule  $M(OR)_4$ .

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.332.920, 4.230.838, 4.331.786 et 4.252.920, japonais Nos. 07145368A, 06287547A, et européen No. 613.919.

S'agissant du procédé en une étape, on mélange tous les réactifs utilisés 5 dans le procédé en deux étapes, c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le procédé en deux étapes décrit plus haut.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéthers, les mêmes blocs polyamides, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de 10 façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

On ferme et on chauffe le réacteur sous agitation comme dans la première étape du procédé en deux étapes décrit plus haut. La pression s'établit entre 5 et 30 bars. Quand elle n'évolue plus, on met le réacteur sous pression réduite tout en maintenant une agitation vigoureuse des réactifs fondus. La réaction est suivie 15 comme précédemment pour le procédé en deux étapes.

Le catalyseur utilisé dans le procédé en une étape est de préférence un sel du métal M et d'un acide organique ou un sel complexe entre l'oxyde du métal M et/ou l'hydroxyde du métal M et un acide organique.

La couche de liant peut comprendre des additifs, des charges pourvu qu'ils 20 n'altèrent pas les propriétés d'adhésion.

S'agissant du substrat, on peut citer à titre d'exemples:

- les polymères chlorés : PVC, PVC plastifié, PE chloré,
- les polymères et copolymères contenant du styrène, tels que ABS, SAN, PS,
- les polyesters saturés (PET, PBT, ...) et copolyesters ou mélanges, les résines 25 polyesters insaturées (SMC),

- les résines époxy et phénoliques,
  - les copolymères de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate (EMA, EVA) fonctionnalisés ou non,
  - les PA (polyamides) et CoPA (copolymides), PEBA, polyestéramides et TPU (polyuréthane thermoplastique, abréviation de Thermoplastic polyuréthane),
  - EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique),
  - l'aluminium, l'acier ou des mélanges de métaux,
  - les composites à base de lignine,
  - les composés acryliques (PMMA, ...),
- 10     • le verre,
- le polyéthylène particulièrement le polyéthylène haute densité,
  - les mousses PVC, PU.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

On a utilisé les produits suivants :

15     Liant A: Copolyamide résultant de la condensation de la pipérazine, de l'acide azélaïque, de l'acide dodécanedioïque, du lauryllactame et de l'acide amino undécanoïque. Le MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) est de 5 g/ 10 min (150°C - 2.16 kg).

20     Liant B: (non conforme à l'invention) : Copolyamide résultant de la condensation de l'acide adipique, de l'hexaméthylène diamine, du caprolactame et du lauryllactame. Le MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) est de 7 g/ 10 min (150°C - 2.16 kg).

KYNAR® 720: PVDF homopolymère de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg)).

KYNAR® 710: PVDF homopolymère de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 20 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg)).

Préparation du liant A :

Préparation du copolymère Pip.9/Pip.12/11 en proportions 15/70/15.

5 Les monomères suivants sont introduits dans un autoclave qui est équipé d'un agitateur : 3565 g pipérazine, 1669 g acide azélaïque (C9), 7642 g acide dodecanedioïque (C12) et 2250 g acide amino undécanoïque et 50 g H<sub>2</sub>O.

Le mélange ainsi formé est mis sous atmosphère inerte et chauffé jusqu'à ce que la température atteigne 260°C en maintenant une agitation vigoureuse dès la 10 fusion des réactifs. Pendant 2 heures, on maintient 260°C et 25 bars de pression (précondensation). Ensuite, on diminue la pression lentement (1 h) de 25 bars à la pression atmosphérique en maintenant la température à 260. Pendant 1 heure, on poursuit la polycondensation du mélange réactionnel par passage d'un flux 15 constant d'azote (balayage d'azote). Ensuite, on soumet le mélange réactionnel à une pression absolue de 30 mbar pendant environ une demi-heure toujours à T = 260°C. Le produit est extrudé dans un bain d'eau et granulé. Le produit obtenu a une viscosité relative en solution (m-crésol, 0,5g/100ml, T=25°C, DIN 53727) de 1,56, un MVR (150°C;2,16kg; ISO 1133) a l'état sec de 5,1 cm<sup>3</sup>/10min et une température de fusion (optiquement déterminé, DIN 53736 B ) de 120-130°C

20 Préparation du liant B :

On utilise le même procédé que pour le liant A.

Réalisation de films bicouches liant A / KYNAR

Des films bi-couches liant A / KYNAR 720 (20µm / 30µm) ont été obtenus par un procédé de soufflage de gaine sur une ligne de marque KIEFEL® (diamètre 25 de la filière de 225 mm et utilisation d'un taux de gonflage conduisant à une

largeur de 700 mm). Les extrudeuses pour le KYNAR 720 et le liant A ont respectivement des diamètres de 50 et 60 mm et des longueurs égales à 25D et 29D (D désigne le diamètre de la ou des vis de l'extrudeuse). Ces deux extrudeuses présentent un profil de type polyéthylène. La température d'extrusion pour le liant 5 est située entre 140 et 180°C alors que celle du PVDF est comprise entre 210 et 250°C. À l'issue de cette opération, les films sont pressés sur divers substrats. Un test de pelage (200 mm/min, angle de 90°) est réalisé sur la structure finale. Le tableau suivant regroupe les résultats :

Substrat	Adhésion
Bois FASAL F197®	14 N/15mm, amorçage localisé à l'interface bois / liant A. Pressage du film à 160°C
Acier dégraissé	Amorçage à l'interface liant / KYNAR 720 mais rupture instantanée du KYNAR 720. Pressage à 160°C
SMC (polyester insaturé) NORSODYNE® (Cray Valley)	Amorçage mais rupture instantanée
Pressage du Film [liant A / KYNAR 720] sur lui même. La structure devient [KYNAR 720 / liant A/ liant A / KYNAR 720]	Pas d'amorçage possible à 160°C

À titre de comparaison, une structure bi-couche liant B / KYNAR (720 ou 710) ne 10 présente pas d'adhésion

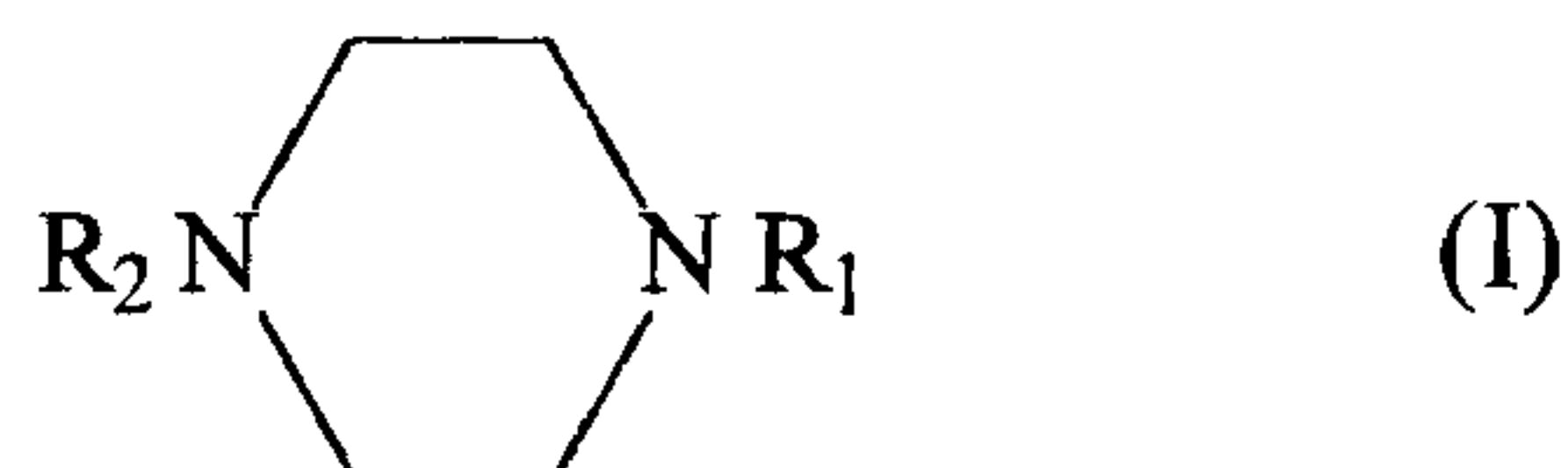
Coextrusion feuilles :

Des structures tri-couches PVC / liant A / KYNAR 720 ou KYNAR 710 (1.9mm/90 $\mu$ m/140 $\mu$ m) ont été réalisées sur une ligne de coextrusion calandrage tricouche de marque AMUT<sup>®</sup> à travers une filière multicanal (trois canaux) de 5 marque VERBRUGGEN<sup>®</sup>. Le PVC utilisé est un NAKAN<sup>®</sup> PEY001E. La couche de KYNAR est extrudée sur une machine de diamètre 45 mm et de longueur égale à 28D à une température comprise entre 220 et 250°C. L'extrudeuse utilisée pour la couche de liant A a un diamètre de 45 mm et une longueur de 26D. La température est régulée entre 120 et 150°C. Le PVC quand à lui est extrudé sur 10 une bi-vis conique contrarotative de diamètre 60 mm à une température comprise entre 170 et 195°C.

L'amorçage est possible aux deux interfaces mais il n'y a pas de propagation.

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

1. Structure comprenant une couche de polymère fluoré ayant deux faces, et directement attachée sur l'une des faces de la couche de polymère fluoré, une couche de liant à base d'un polyamide résultant de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de formule (I):



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> dans lequel Z<sub>1</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone, et

15 R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -Z<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> dans  
lequel Z<sub>2</sub> représente un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle ou un  
groupement aryle ayant jusqu'à 15 atomes de carbone,

$R_1$  et  $R_2$  pouvant être identiques ou différents.

20 2. Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liant comprend au moins un motif choisi dans le groupe constitué par les acides alpha oméga amino carboxyliques et les diamines différentes de la diamine de formule (I).

25        3. Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liant est  
un copolymère à blocs polyamides et blocs polyethers, les blocs polyamides  
résultant de la condensation d'au moins un diacide et d'au moins une diamine de  
formule (I).

4. Structure selon la revendication 3, caractérisée en ce que les blocs polyamides du liant comprennent au moins un autre motif choisi dans le groupe constitué par les acides alpha omega amino carboxyliques et les diamines 5 différentes de la diamine de formule (I).

5. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus du côté du liant une couche de substrat.

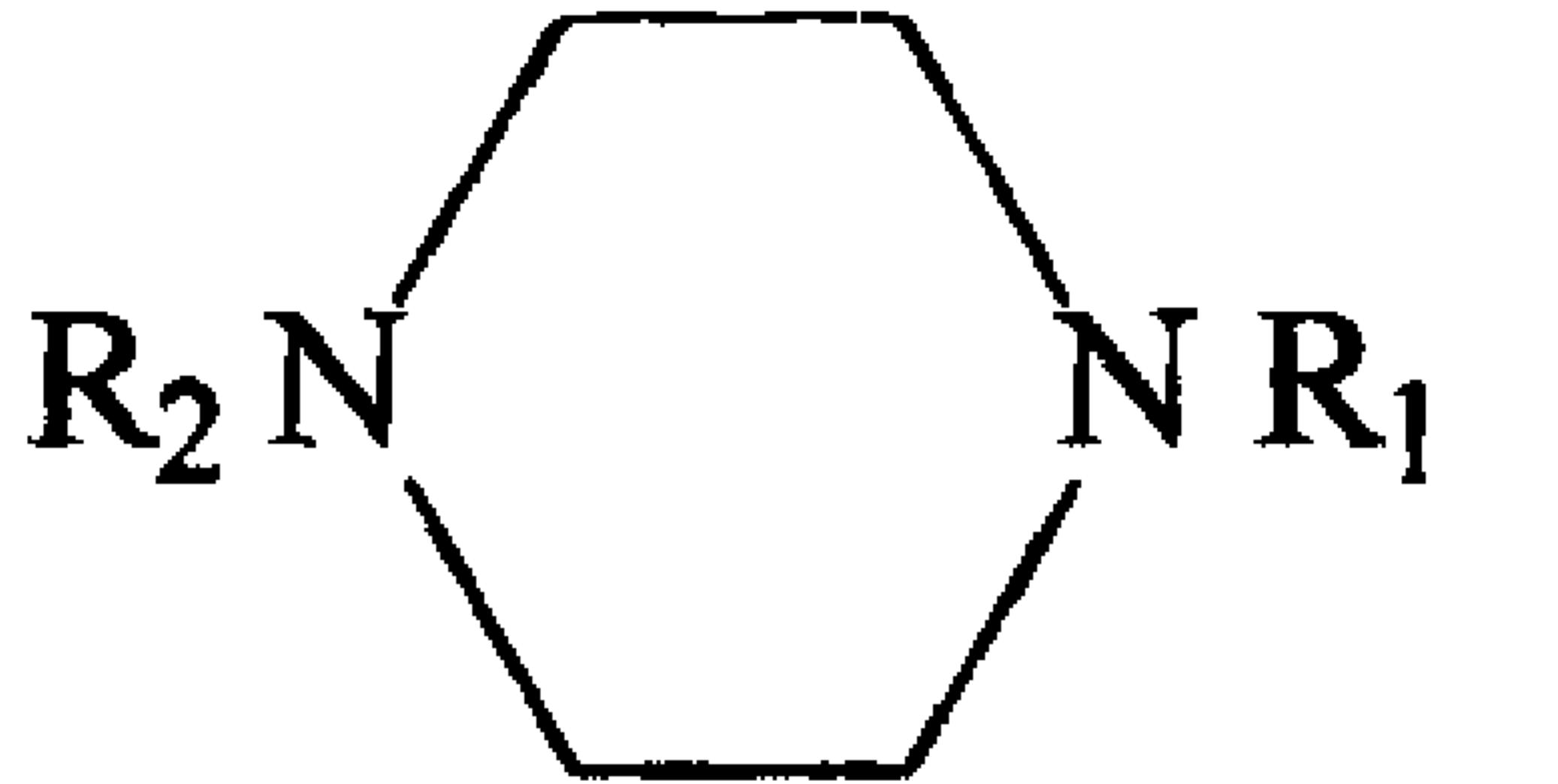
10 6. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus du côté du polymère fluoré une autre couche de liant.

15 7. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère fluoré est un fluorure de polyvinylidène homopolymère ou copolymère.

20 8. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la couche de polymère fluoré comprend au moins un produit choisi dans le groupe constitué par les additifs, les charges, les produits électroconducteurs, les modifiants choc de type cœur écorce acrylique, les polymères constitués essentiellement de motifs (méth)acrylate d'alkyle et contenant éventuellement un modifiant choc acrylique de type cœur écorce, et les copolymères à blocs.

25

9. Structure selon la revendication 8, caractérisée en ce que la couche de polymère fluoré comprend au moins un copolymère tribloc.



(I)