



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/02/15
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/08/23
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/07/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/08/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/050805
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/093745
(30) Priorité/Priority: 2006/02/16 (FR0601353)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 51/00* (2006.01),
C08F 255/00 (2006.01), *C08F 255/02* (2006.01),
C08F 8/00 (2006.01), *C08G 81/02* (2006.01),
C08L 51/06 (2006.01), *C09D 151/00* (2006.01),
C09D 151/06 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
FLAT, JEAN-JACQUES, FR;
HERT, MARIUS, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA FRANCE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : STRUCTURE OBTENUE A PARTIR D'UNE COMPOSITION THERMOPLASTIQUE A BASE DE
POLYOLEFINE FONCTIONNALISEE GREFFEE PAR DES MOTIFS POLYETHERS ET UTILISATION D'UNE TELLE
COMPOSITION

(54) Title: STRUCTURE MADE FROM A THERMOPLASTIC COMPOSITION OF A POLYOLEFIN FUNCTIONALISED BY
POLYETHER GRAFTS AND USE THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention se rapporte à une structure comprenant un substrat et au moins une première couche appliquée sur le substrat et obtenue à partir d'une composition thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité aminé, par extrusion réactive, comme matériau imper- respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins 300 g/m².24 h mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW (38°C/50 % Humidité Relative), rapportée à un film de 25 µm. Elle concerne également l'utilisation d'une telle composition comme matériau imper-respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins 300 g/m².24 h (mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW 38°C / 50 % Humidité Relative), rapportée à un film de 25 µm.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
23 août 2007 (23.08.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/093745 A3

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 51/00 (2006.01)	C08F 8/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)	C08G 81/02 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01)	C09D 151/00 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)	C09D 151/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2007/050805

(22) Date de dépôt international :

15 février 2007 (15.02.2007)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0601353 16 février 2006 (16.02.2006) FR

(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).(72) **Inventeurs; et**(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **FLAT,**
Jean-Jacques [FR/FR]; 2, place Saint-Jean, F-27170
Goupillieres (FR). **HERT, Marius** [FR/FR]; 49, rue Max
Carpentier, F-27470 Serquigny (FR).(74) **Mandataire** : **DELPRAT, Corinne**; Arkema France,
Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii))***Publiée :**— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues*(88) **Date de publication du rapport de recherche
internationale:** 20 mars 2008(54) **Title:** STRUCTURE MADE FROM A THERMOPLASTIC COMPOSITION OF A POLYOLEFIN FUNCTIONALISED BY
POLYETHER GRAFTS AND USE THEREOF(54) **Titre :** STRUCTURE OBTENUE A PARTIR D'UNE COMPOSITION THERMOPLASTIQUE A BASE DE POLYOLEFINE
FONCTIONNALISEE GREFFEE PAR DES MOTIFS POLYETHERS ET UTILISATION D'UNE TELLE COMPOSITION(57) **Abstract:** The invention relates to a structure comprising a substrate and at least one first layer applied to the substrate made
from a thermoplastic composition with at least one functionalised thermoplastic obtained by copolymerisation or grafting of a poly-
olefin backbone with an unsaturated monomer with an anhydride, acid or epoxide function, the functionalised polyolefin being
grafted by polyether groups with a terminal amine by means of reactive extrusion. Said structure is a breathable waterproof material
with water vapour permeability of at least 300 g/m² 24 h⁻¹ measured by the standard ASTM E96, method BW (38°C/50 % relative
humidity), for a film of 25 µm. The invention further relates to the use of such a composition as a breathable waterproof material
with water vapour permeability of at least 300 g/m² 24 h⁻¹ measured by the standard ASTM E96, method BW (38°C/50 % relative
humidity), for a film of 25 µm.(57) **Abrégé :** La présente invention se rapporte à une structure comprenant un substrat et au moins une première couche appliquée
sur le substrat et obtenue à partir d'une composition thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue
soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride,
acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité aminé, par extrusion réac-
tive, comme matériau imper- respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins 300 g/m².24 h mesurée
selon la norme ASTM E96, méthode BW (38°C/50 % Humidité Relative), rapportée à un film de 25 µm. Elle concerne également
l'utilisation d'une telle composition comme matériau imper-respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins
300 g/m².24 h (mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW 38°C / 50 % Humidité Relative), rapportée à un film de 25 µm.

WO 2007/093745 A3

**STRUCTURE OBTENUE A PARTIR D'UNE COMPOSITION THERMOPLASTIQUE A
BASE DE POLYOLEFINE FONCTIONNALISEE GREFFEE PAR DES MOTIFS
POLYETHERS ET UTILISATION D'UNE TELLE COMPOSITION**

5 La présente invention se rapporte à une structure, notamment à une structure de film sous toiture ou de film pour le bardage, comprenant un substrat et au moins une première couche appliquée sur le substrat, ladite première couche étant obtenue à partir d'une composition thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine
10 fonctionnalisée greffée par des motifs polyéthers.

Elle se rapporte également à l'utilisation de compositions thermoplastiques comprenant des copolymères du type polyoléfines fonctionnalisées greffées par des motifs polyéthers, tels que les polyoxyalkyleneglycol, notamment le polyoxyéthylène glycol (PEG), pour
15 réaliser des matériaux imper-respirants, c'est-à-dire imperméables à l'eau liquide mais perméables à l'eau sous forme de vapeur.

Ces matériaux sont obtenus par les différentes techniques de mise en œuvre à l'état fondu comme par exemple l'extrusion-cast, l'extrusion gonflage, pour faire des films ou par enduction ou extrusion-couchage
20 sur un support, tel qu'un matériau non-tissé.

En particulier, ces matériaux ou films trouvent des applications dans le domaine de la construction comme le bardage des constructions (« House Wrapping »), dans les films sous toiture (« roofing »), dans le domaine médical, l'hygiène et les vêtements.

25 Il existe des copolymères à blocs polyamides (en particulier PA11, PA 12 et PA-6) et à blocs polyéthers (en particulier polyoxyéthylène glycol (PEG)) vendus en particulier sous le nom Pebax® par ARKEMA, qui se sont développés sur les marchés des films imper-respirants.

Il est connu en particulier par le brevet EP 0 688 826 B1 de la
30 demanderesse, d'obtenir des films imper-respirants à partir d'un

mélange comprenant: a) au moins un élastomère thermoplastique ayant des blocs polyéther, dérivés du polyoxyéthylène glycol (PEG), (de préférence l'élastomère thermoplastique est un copolymère ayant des blocs polyamide et des blocs polyéther) et b) au moins un copolymère d'éthylène et de (meth)acrylate d'alkyle, greffé ou copolymérisé avec un acide carboxylique insaturé, son anhydride ou un époxyde insaturé. ; ces films peuvent être utilisés en combinaison avec des non-tissés ou des tissus, et présentent de fortes perméabilités à la vapeur d'eau (atteignant pour des mélanges avec 60 % en poids du composé a) des valeurs de 22 000 g/m²/24h selon la norme ASTM E96 méthode BW, pour un film d'épaisseur de 25 µm), une faible reprise d'eau et une bonne extrudabilité, mais leur coût est très élevé.

Il est également connu d'utiliser des compositions de copolymères d'éthylène et de (meth)acrylate d'alkyle, pour obtenir par extrusion ou en enduction sur des supports, des films ayant une faible perméabilité à la vapeur d'eau.

La demande de brevet EP 0 848 019 A1, au nom de la demanderesse, décrit un copolymère d'éthylène et d'esters (méth)acrylique de polyoxyalkylèneglycol, (dont la teneur peut aller jusqu'à 50 % en poids), présentant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 5 000 et 65 000, obtenu par catalyse radicalaire en autoclave ou réacteur tubulaire à haute pression. Ce copolymère est utilisé pour l'obtention de films imper-respirants, ayant une perméabilité à la vapeur d'eau ne dépassant pas 10 000 g/m²/24h selon la norme ASTM E96 méthode BW).

La demande de brevet WO 98/51742 décrit une composition comprenant un mélange d'une polyoléfine telle que du polyéthylène ou polypropylène avec le produit de la réaction par greffage d'un polypropylène maléisé (obtenu par greffage radicalaire de l'anhydride maléique) et d'une polyétheramine. Cette composition a pour

application les fibres colorables, mais pas les films imper-respirants. Ce document en outre ne divulgue pas le greffage de copolymères fonctionnalisés d'éthylène et d'esters acryliques avec la polyétheramine.

Les brevets US 6 093 496, US 6 146 574, et US 6 420 482 décrivent
5 aussi une composition comprenant un mélange d'une polyoléfine telle que du polyéthylène ou polypropylène avec le produit de la réaction par greffage d'un polypropylène maléisé ou d'un polyéthylène maléisé et d'une polyétheramine. Cette composition peut servir à fabriquer des pièces pour automobile ou des fibres colorables. Il n'est pas divulgué
10 d'application aux films imper-respirants, ni le greffage d'autres copolymères fonctionnalisés que le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE).

La demande de brevet FR 2 866 891, au nom de la demanderesse, décrit une composition thermoplastique comprenant une polyoléfine
15 fonctionnalisée, greffée par des motifs polyéthers, à base d'un copolymère constitué d'un tronc en polyoléfine et d'au moins un greffon en polyéther, le tronc ayant été au préalable fonctionnalisé soit par polymérisation, soit par greffage par un monomère insaturé X ayant une fonction capable de réagir avec au moins une extrémité amine des
20 motifs polyéthers, se caractérisant en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'au moins le monomère insaturé X, comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde. Elle trouve son utilisation comme additifs antistatiques permanents dans des matrices thermoplastiques.

25 La demande de brevet WO 00 /12801 A1, concerne des nappes non-tissées à base de fibres de polymères hydrophiles; ces polymères étant obtenus par réaction entre un polymère oléfinique modifié par l'anhydride maléique et une polyétheramine ; il ne s'agit pas de films et les caractéristiques de perméabilité à la vapeur d'eau ne sont pas
30 évoquées.

La demande de brevet EP 1 388 345 A1 se rapporte à des compositions polymériques obtenues par réaction d'un polymère thermoplastique et d'un plastifiant hydrophile, liés entre eux par liaison covalente, tous les exemples de réalisation décrivent des procédés de fabrication des compositions en émulsion ou milieu solvant (avec comme polymère une dispersion aqueuse de polyuréthane, telle que Ucecoat); la couche obtenue avec ces compositions a une perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins 600 g/m²/24h avec une épaisseur du film d'au moins 20 µm.

La demande de brevet WO 02/43958 décrit un procédé d'extrusion sur un substrat d'un film à base d'une composition thermoplastique sous forme d'un mélange d'un co-polyester (dont la composition chimique n'est pas précisée) et d'un copolymère éthylène-acrylate d'alkyle, avec un compatibilisant, ayant de bonnes propriétés d'adhésion au substrat ainsi qu'un certain taux de transmission de vapeur humide (MVTR) selon une méthode non décrite. Ce film est utilisé comme matériau barrière aux liquides dans des articles d'hygiène.

[Le problème technique]

Parmi les documents cités précédents, certains revendiquent des matériaux contenant des polyoléfines fonctionnalisées qui sont principalement des polypropylènes greffés par l'anhydride maléique, modifiées par des polyetheramines, mais ne divulguent pas l'emploi de copolymère d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle, ni leur utilisation pour réaliser des films imper-respirants. D'autres s'attachent à améliorer l'hydrophilie de films obtenus à partir de compositions par des procédés en émulsion ou avec solvants, complexes et coûteux.

[description de l'invention]

L'invention se rapporte à une structure, comprenant un substrat et au moins une première couche appliquée sur le substrat.

Plus précisément, l'invention telle que revendiquée concerne une structure comprenant un substrat choisi parmi un non-tissé en matériau fibreux, un matériau textile et un mat discontinu de fibres naturelles ou synthétiques, et au moins une première couche appliquée sur le substrat, ladite première couche étant obtenue à partir d'un produit thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité amine, par extrusion réactive, ledit produit thermoplastique étant utilisé
10 comme matériau imper-respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins $300 \text{ g/m}^2.24 \text{ h}$ mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW ($38^\circ\text{C}/50\%$ Humidité Relative), rapportée à un film de $25 \text{ }\mu\text{m}$.

Selon l'invention, ladite première couche est donc obtenue à partir d'un produit thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité amine, par extrusion réactive, comme matériau imper-respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins $300 \text{ g/m}^2.24 \text{ h}$ mesurée selon la norme
20 ASTM E96, méthode BW ($38^\circ\text{C}/50\%$ Humidité Relative), rapportée à un film de $25 \text{ }\mu\text{m}$.

En plus d'être mécaniquement résistante, une telle structure est imperméable à l'eau liquide mais perméable à l'eau sous forme de vapeur, notamment grâce à la présence de la première couche. Du fait de telles propriétés, la structure selon l'invention peut notamment être utilisée pour former un film sous toiture ("roofing") ou un film pour le bardage ("house wrapping").

Dans une version avantageuse, le support de la structure selon l'invention est choisi parmi un non-tissé en matériau fibreux, un matériau textile et un mat discontinu de fibres naturelles ou synthétiques.

A titre non limitatif, on peut citer un non-tissé en polypropylène, du chanvre ou encore du kenaf.

10 La demanderesse a également trouvé une utilisation avantageuse comme matériaux imper-respirants ayant des propriétés élevées de perméabilité à la vapeur d'eau, tout en présentant des coûts d'obtention relativement faibles, ainsi qu'une bonne processabilité, de compositions thermoplastiques comprenant une polyoléfine fonctionnalisée par un monomère insaturé, comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, et greffée par des motifs polyéthers, dans un procédé d'extrusion réactive.

On a constaté que l'hydrophilie de ces matériaux était apportée par les segments PEG greffés.

La synthèse de ces compositions thermoplastiques est obtenue par extrusion réactive, telle que décrite dans la demande de brevet FR 2 866 891.

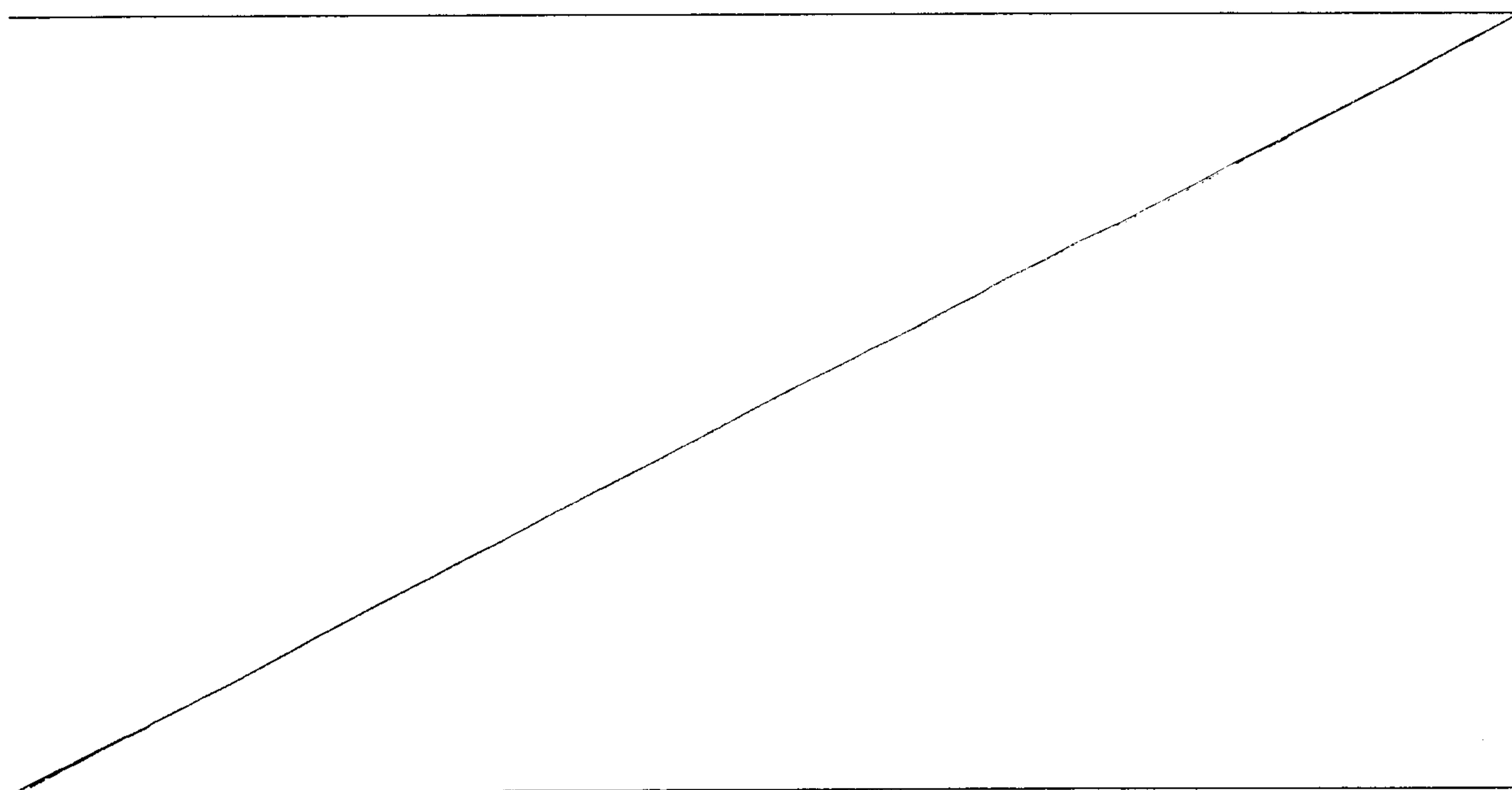
20 L'invention concerne l'utilisation d'un produit thermoplastique comme matériau imper-respirant appliqué sur un substrat choisi parmi un non-tissé en matériau fibreux, un matériau textile et un mat discontinu de fibres naturelles ou synthétiques, ledit produit thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité amine, ledit produit thermoplastique étant appliqué par extrusion réactive et ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW (38°C/50% Humidité Relative), rapportée à un film de 25 μm .

6a

De préférence, selon l'invention, le tronc en polyoléfine de la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle, celui-ci étant de préférence choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'octyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle.

10 En outre, le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée par des motifs polyéthers est obtenu par réaction de sa fonction anhydride, acide ou époxyde, avec un polyéther à extrémité amine tel qu'un polyoxyalkylèneglycol ayant au moins une extrémité de chaîne de type amine.

De préférence, selon l'invention, la fonction anhydride du monomère insaturé est présente sous forme d'un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé, qui est choisi parmi l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique et l'anhydride tétrahydrophthalique.



En particulier, l'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé préféré est l'anhydride maléique.

Selon un mode de réalisation préféré, la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène, d'acrylate d'éthyle ou
5 d'acrylate de n-butyle, dont la teneur est comprise entre 2 et 40 % en poids du copolymère, et d'anhydride maléique dont la teneur est comprise entre 0.2 et 6 % en poids du copolymère.

Par ailleurs, la fonction époxyde du monomère insaturé est présente sous forme d'un époxyde insaturé du type ester de glycidyle
10 aliphatique, tel qu'en particulier le méthacrylate de glycidyle (GMA).

De préférence, le polyoxyalkylèneglycol du polyéther à extrémité amine est choisi parmi le polyoxyéthylène glycol (PEG), le polyoxypropylène glycol (PPG), le polyoxytétraméthylène glycol (PTMG), des copolymères d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et de
15 tétrahydrofurane, ainsi que des mélanges de deux ou plusieurs de ces composés.

Selon une variante de réalisation, les compositions thermoplastiques comprennent en outre en mélange une autre polyoléfine, qui peut être de même nature ou de nature différente de
20 celle du tronc en polyoléfine précédent, et qui est notamment un copolymère éthylène/ (méth)acrylate d'alkyle.

Toutefois, d'autres types de polyoléfine conviennent aussi, tels qu'un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1,
25 butadiène, de même que les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), ou les copolymères éthylène-acide acrylique (EAA).

Le mélange peut être réalisé par dilution en ligne sur l'unité de transformation, par exemple sur une extrudeuse monovis équipée d'une filière plate.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé de mise en œuvre des compositions utilisées pour l'obtention de matériaux imper-
respirants et des structures selon l'invention, se caractérise en ce que les
compositions sont appliquées sur une ligne d'extrusion-cast, à l'état
5 fondu, à une température d'au moins 120°C pour former un film ayant
une épaisseur minimale de 5 µm.

Ce type de procédé permet d'optimiser les conditions de
transformation pour préparer des films les plus fins possible,
avantageusement entre 10 et 50 µm d'épaisseur, de préférence entre 20
10 et 50 µm d'épaisseur, et plus particulièrement d'environ 25 µm, issus de
mélanges en ligne des matériaux selon l'invention dilués en proportions
variées et sans avoir de micro-perforations. En jouant avec les
paramètres température et vitesse de tirage de la ligne, on peut
contrôler l'épaisseur des films.

15 Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé de mise en
œuvre des compositions utilisées pour l'obtention de matériaux imper-
respirants selon l'invention, se caractérise en ce que les compositions
sont appliquées à l'état fondu sur une ligne d'extrusion-couchage sur un
substrat, tel qu'un non-tissé en matériau fibreux ou un matériau textile,
20 pour former un complexe de grammage d'au moins 5 g/m².

Selon un procédé connu, la première couche de la structure selon
l'invention est extrudée puis couchée à l'état fondu sur le substrat solide.

Lorsque la première couche se présente sous la forme d'un film
thermoplastique, appliqué sur le substrat, ce film thermoplastique
25 présente une épaisseur comprise entre 5 et 50 µm, et de préférence
entre environ 5 et 10 µm.

Avantageusement, dans le cadre d'une application par extrusion-
couchage, on dépose de 10 à 50 g/m² de film thermoplastique sur le
substrat.

Les structures, films ou matériaux imper-respirants obtenus selon l'invention, sont particulièrement appropriés pour les applications dans le bâtiment comme films sous toiture («roofing») et pour le bardage («house wrapping»); toutefois, d'autres applications notamment dans le domaine médical, les produits d'hygiène (tels que les couches-culottes), ou les vêtements sont aussi envisageables.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le procédé d'obtention de cette composition thermoplastique, le greffage des motifs polyéthers sur la polyoléfine fonctionnalisée, est obtenu par extrusion réactive notamment dans une extrudeuse, à des températures comprises en particulier entre 150 et 300°C, avec une vitesse de rotation de vis de 50 à 1200 rpm, et le taux de greffage des groupes polyéthers se situe aux environs de 50 % (c'est-à-dire le taux de conversion des fonctions NH₂ introduites).

Dans le cas où la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère éthylène/ (méth)acrylate d'alkyle /anhydride maléique, la réaction par exemple avec un polyéther tel qu'un PEG mono méthyléther mono amine, passe par la formation d'acide amique pour donner une jonction imide.

On a maintenant découvert que d'un point de vue morphologique, ces copolymères greffés à motifs polyéthers du type copolymères oxyde d'éthylène (OE)/oxyde de propylène (OP), s'organisent à plusieurs échelles avec une macroséparation de phase (polyéther non greffé) accompagnée d'une nanostructuration mise en évidence par l'analyse TEM (Microscopie à Transmission électronique).

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du tronc en polyoléfine, on définit une polyoléfine comme un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène.

Des exemples d'alpha-oléfines ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1—eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1—octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

A titre d'exemple de polyoléfine, on peut citer :

- les homo polymères et copolymères de l'éthylène, en particulier

10 à titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

15 - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène,

c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur mono-site constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme
20 au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme
25 métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- 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),
5 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 tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24
10 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par
15 exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les époxydes insaturés.

Des exemples d'époxydes insaturés sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de
20 glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et

- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl
25 dicarboxylate.

- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs anhydrides.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophthalique.

30 - les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40 % en poids.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- 5 - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60 % en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40 %
- 10 -les copolymères éthylène (méth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions de (méth)acrylate étant comme les copolymères ci-dessus, la quantité d'anhydride maléique étant jusqu'à 10 % et de préférence 0,2 à 6 % en poids.
- 15 - les copolymères éthylène-acétate de vinyle-anhydride maléique obtenus par copolymérisation des trois monomères, les proportions étant les mêmes que dans le copolymère précédent.

A titre d'exemple on peut citer les copolymères de l'éthylène tels que les copolymères obtenus par voie radicalaire sous haute pression de l'éthylène avec de l'acétate de vinyle, des esters (meth)acryliques de l'acide (meth)acrylique et d'un alcool ayant de 1 à 24 atomes de carbone et avantageusement de 1 à 9, les terpolymères radicalaires utilisant en plus un troisième monomère choisi par les monomères insaturés copolymérisables avec l'éthylène tels que l'acide acrylique, l'anhydride maléique, le méthacrylate de glycidyle. Ces copolymères souples peuvent aussi être des copolymères de l'éthylène avec des alpha-oléfines de 3 à 8 atomes de carbone tels que les EPR, les copolymères de très basse densité de l'éthylène avec du butène de l'hexène ou de l'octène de densité comprise entre 0.860 et 0.910 g/cm³ obtenues par catalyse metallocène ou Ziegler – Natta. Par polyoléfines

souples, nous entendons également les mélanges de 2 ou plusieurs polyoléfines souples.

L'invention est particulièrement utile pour les copolymères de l'éthylène et des (méth)acrylates d'alkyle. L'alkyle peut avoir jusqu'à 24
5 atomes de carbone. De préférence les (méth)acrylates sont choisis parmi ceux cités plus haut. Ces copolymères comprennent avantageusement jusqu'à 40 % en poids de (méth)acrylate et de préférence 3 à 35 %. Leur MFI est avantageusement compris entre 0,1 et 50 (à 190°C - 2,16 kg).

10 **S'agissant du monomère insaturé** il peut être par exemple un anhydride d'acide carboxylique insaturé. L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènenecyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique,
15 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.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par
20 exemple l'acide (méth)acrylique.

Le monomère peut être aussi un époxyde insaturé du type ester ou éther de glycidyle aliphatique, tel que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle.

25 Avantageusement les troncs en polyoléfine sur lesquels sont attachés les restes de X sont des polyéthylènes greffés par X ou des copolymères de l'éthylène et de X qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride
30 maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.

Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 5 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 60 et 100 C.

S'agissant des motifs polyéthers à extrémité amine, ou polyétheramines, il s'agit de préférence de monoamines, mais aussi de polyamines, ayant une masse moléculaire comprise entre environ 100 et 10 12 000 g/mol ; les blocs polyéthers de ces polyétheramines, sont des produits d'addition d'éthers cycliques tels que l'oxyde d'éthylène (EO), l'oxyde de propylène (PO) ou leurs mélanges à des glycols choisis notamment parmi le groupe constitué de l'éthylène glycol, le glycérol, le 1,2-propane diol, et le pentaérythritol.

On utilise de préférence les blocs polyéthers de type polyéthylène glycol (PEG), polypropylène glycol (PPG), copolymères de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol, poly(1,2- butylène glycol) et poly(tétraméthylène glycol) (PTMG).

20 Les polyétheramines utilisées, selon l'invention, peuvent être obtenues selon des procédés d'amination bien connus, tels que décrits notamment dans les brevets US 3.654.370, US 4.152.353, US 4.618.717 et US 5.457.147.

On utilise de préférence des motifs ou blocs polyéther du type copolymères de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol mono-amine, sous forme de segments courts (M_n comprise entre 100 et 10 000 g/mole et de préférence entre 250 et 5000 g/mole) ; de tels composés polyéther mono-amines sont décrits en particulier dans la demande WO 98/51742 et le brevet US 6.465.606.

Toutefois, d'autres polyéthers tels que le polypropylène glycol (PPG) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG) ou leurs copolymères ou leurs mélanges, peuvent aussi être utilisés.

L'addition des motifs de polyéther monoaminé sur le tronc de
5 polyoléfine contenant X s'effectue par réaction d'une fonction amine du polyéther avec X. Avantageusement lorsque X porte une fonction anhydride ou acide, on crée ainsi des jonctions imides ou amides.

Avantageusement il y a en moyenne entre 0.1 et 25 % en poids de X par chaîne attachés sur le tronc en polyoléfine. L'homme de métier
10 peut déterminer facilement par analyse IRTF ces quantités.

On réalise l'addition du polyéther à extrémité amine sur le tronc de polyoléfine contenant X de préférence à l'état fondu. On peut ainsi, dans une extrudeuse, malaxer le polyéther et le tronc à une température généralement comprise entre 150 et 300°C.

15 Les rapports en poids des quantités de polyéther à extrémité amine et de polyoléfine fonctionnalisée introduites en mélange, sont compris entre 1/99 et 80/20, et de préférence entre 20/80 et 50/50.

S'agissant de la polyoléfine qui peut être mélangée à la polyoléfine fonctionnalisée greffée par des motifs polyéthers de
20 **l'invention**, on peut utiliser tout type de polyoléfine tel que décrit ci-dessus pour le tronc en polyoléfine ; en particulier des copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle sont particulièrement appropriés.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées par
25 mélange à l'état fondu dans des extrudeuses (mono ou bi vis), des co-malaxeurs BUSS, des mélangeurs internes et en général les dispositifs habituels de mélange des thermoplastiques et de préférence les extrudeuses bivia co-rotatives.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées en une
30 étape dans une extrudeuse. Dans les premières zones on introduit la

polyoléfine fonctionnalisée (par exemple un copolymère éthylène-(meth)acrylate d'alkyle-anhydride maleique), puis le polyéther à extrémité amine.

Le temps de séjour moyen de la matière fondue dans l'extrudeuse peut être compris entre 5 secondes et 10 minutes, et de préférence entre 10 et 60 secondes. Le rendement de cette addition est évalué par extraction sélective des polyéthers libres c'est-à-dire ceux qui n'ont pas réagi pour former le copolymère greffé à blocs polyéthers final.

10 Avantageusement la proportion de blocs polyéthers greffés est d'environ 50 % de la quantité introduite.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi divers additifs, en particulier des agents glissants tels que de la silice, de l'N,N'-éthylène-bis amide, du stéarate de calcium ou du stéarate de magnésium. Ils peuvent aussi comprendre des antioxydants, des anti-U.V., des charges minérales, des pigments de coloration.

Exemples :

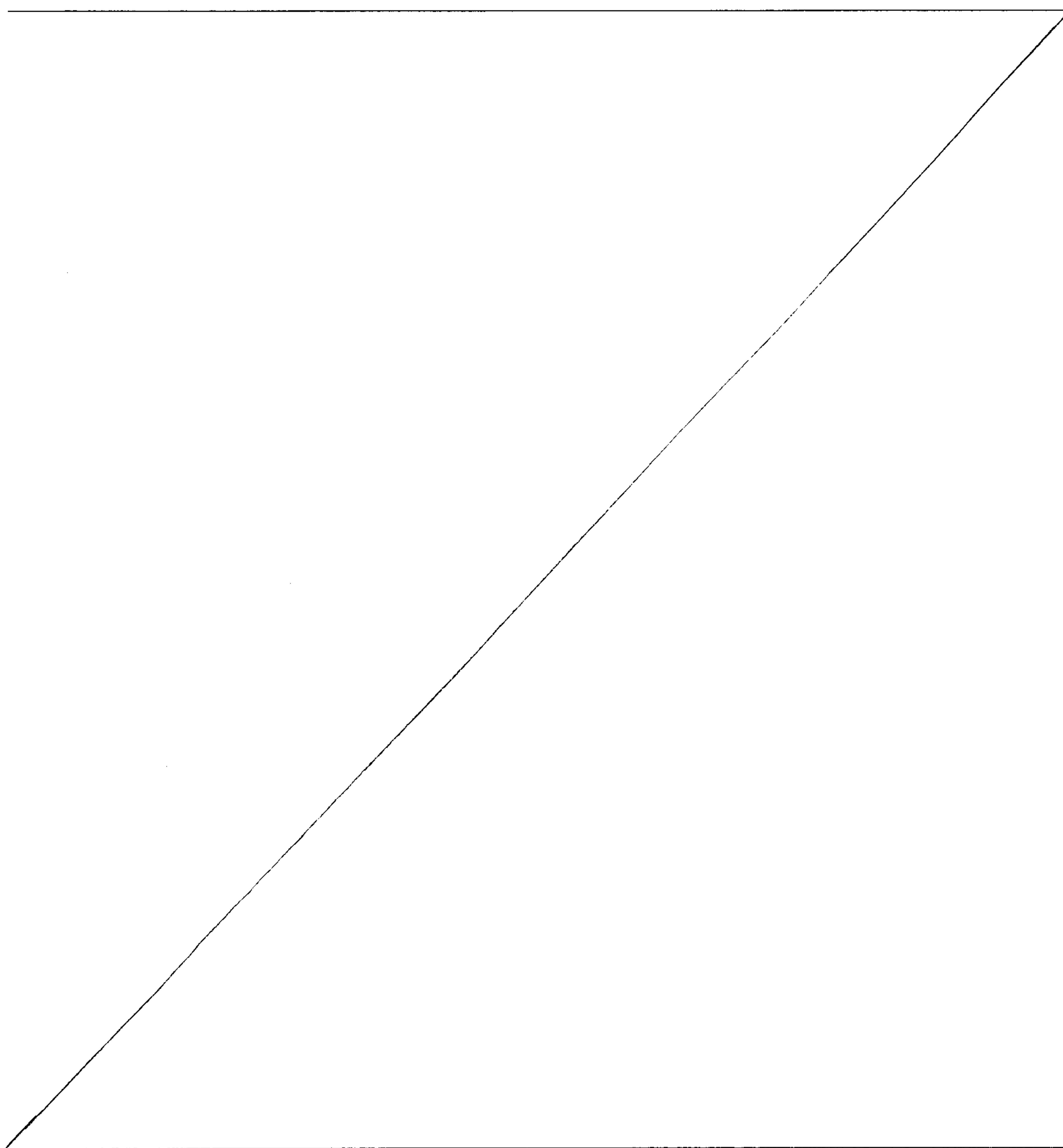
20 **A: synthèse des polyoléfines fonctionnalisées greffées par des polyéthers par extrusion réactive**

Exemple A1

Le Lotader® 3210 d'ARKEMA, terpolymère d'éthylène, avec 6 % en poids d'acrylate de butyle et 3 % en poids d'anhydride maléique, de melt index ou MFI égal à 5 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2,16 kg) est mélangé dans une extrudeuse baxis co-rotative Werner et Pfleiderer* de 30 mm de diamètre, équipée de plusieurs zones de malaxage, avec une vitesse de vis de 300
* (marque de commerce)

16a

rpm, un profil de température plat à 240°C, avec vide, avec un polyéther à terminaison amine Jeffamine M2070* de Huntsmann, de masse moléculaire M_n de 2000 g/mole, rapport molaire d'unités oxyde d'éthylène/oxyde de propylène de 31/10 et de T_f 17°C. Le débit total est de 15,4 kg/h.



* (marque de commerce)

Les proportions introduites dans l'extrudeuse sont telles que le rapport pondéral terpolymère/ polyéther est de 65/35 ; cette quantité correspondant à la stœchiométrie Anhydride /amine.

Le produit obtenu a un MFI de 3,8g/10 min (à 190°C sous 2,16 kg),
5 et le taux de polyéther greffé, mesuré par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier est sensiblement la moitié de celui du polyéther introduit.

Exemple A2

On reproduit une réaction de greffage dans des conditions
10 d'extrusion similaires à celles de l'exemple 1, sauf pour le profil de température qui est de 220°C plat, avec la même polyétheramine, et avec le terpolymère Lotader® 3410 **d'ARKEMA**, qui est un terpolymère d'éthylène, avec 18 % en poids d'acrylate de butyle et 3 % en poids d'anhydride maléique, de melt index ou MFI égal à 5g/10 min (mesuré à
15 190°C sous 2,16 kg).

Le produit ainsi réalisé a un MFI de 4,7 g/10 min (à 190°C sous 2,16 kg),

Exemple A3

On reproduit une réaction de greffage dans des conditions
20 d'extrusion similaires à celles de l'exemple 2, avec le terpolymère Lotader® 6200 de **d'ARKEMA**, terpolymère d'éthylène, avec 6 % en poids d'acrylate d'éthyle et 3 % en poids d'anhydride maléique, de melt index ou MFI égal à 40g/10 min (mesuré à 190°C sous 2,16 kg)

Le produit ainsi réalisé a un MFI de 33 g/10 min (à 190°C sous 2,16
25 kg),

Exemple A4

On reproduit une réaction de greffage dans des conditions d'extrusion similaire à celles de l'exemple 2 avec le terpolymère Lotader® 7500 **d'ARKEMA**, terpolymère d'éthylène, avec 18 % en poids

d'acrylate d'éthyle et 3 % en poids d'anhydride maléique, de melt index ou MFI égal à 70g/10 min (mesuré à 190°C sous 2,16 kg).

Le produit ainsi réalisé est très fluide et a un MFI >150g/10 min (à 190°C sous 2,16 kg).

Exemple A5

On reproduit une réaction de greffage dans des conditions d'extrusion similaires à celles de l'exemple 2, sauf pour le rapport terpolymère/ polyéther qui est en poids de 57/43 et pour le débit qui est de 12.8 kg/h, avec le terpolymère Lotader® 4210 **d'ARKEMA**, terpolymère d'éthylène, avec 6 % en poids d'acrylate de butyle et 3,7 % en poids d'anhydride maléique, de melt index ou MFI égal à 13.5g/10 min (mesuré à 190°C sous 2,16 kg).

Le produit ainsi réalisé a un MFI de 20 g/10 min (à 190°C sous 2,16 kg).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemples	A1	A2	A3	A4	A5
Lotader 3210*	65				
Lotader 3410*		65			
Lotader 6200*			65		
Lotader 7500*				65	
Lotader 4210*					57
Jeffamine M 2070*	35	35	35	35	33
Débit (kg/h)	15,4	15,4	15,4	15,4	12,8
Température fourreaux (°C)	240	220	220	220	220
Vitesse de rotation (rpm)	300	300	300	300	300
MFI (190°C , 2.16 kg)	3.8	4.7	33	>150	20

* (marques de commerce)

B. Dilution des polymères obtenus en A en ligne et réalisation de films par extrusion cast

10 Les matériaux préparés dans les exemples A1 à A2 sont ensuite dilués en ligne avec le Lotryl®18MG02 de la société **ARKEMA**, qui est un copolymère éthylène/acrylate de méthyle avec 18 % en poids d'acrylate, de melt index ou MFI égal à 2g/10 min (mesuré à 190°C sous 2,16 kg), pour obtenir les compositions B1 à B8, qui sont mises en forme de films par la technique d'extrusion-cast à l'aide de la ligne Collin équipée d'une extrudeuse mono vis de diamètre 30 mm et de longueur égale à 30 fois le diamètre (sans éléments de malaxage), d'une filière de 250 mm de large avec une ouverture de lèvre de 300 µm et d'un feed block Collin. La température dans l'extrudeuse, la filière et le feed block est constante à 210°C.

Le tableau 2 ci-dessous regroupe les compositions B1 à B8 des films d'environ 100 µm d'épaisseur, obtenus à partir des polymères des exemples A1 et A2, dilués dans les conditions ci-dessus, avec la valeur des taux théoriques en poids de polyétheramine (Jeffamine M2070*) introduits. La composition B9 correspond au produit A2 non dilué.

Tableau 2

20

Exemples	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
A1	30	43	57	69					
A2					30	43	57	69	100
% Jeffamine M2070*	10.5	15	20	24	10.5	15	20	24	35
Lotryl 18MG02 *	70	57	43	31	70	57	43	31	0

C. Perméabilité à la vapeur d'eau des films obtenus

Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau mesurées sur les films obtenus, selon la norme ASTM 96E, méthode BW (38°C / 50 %

* (marques de commerce)

Humidité Relative), rapportée à un film de 25 μm d'épaisseur) sont rassemblées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Exemples	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
% Jeffamine M2070 *	10.5	15	20	24	10.5	15	20	24	35
Perméabilité film 25 μm (g/m ² .24h)	325	602	612	3776	347	728	1905	21127	25000

On peut constater que les résultats dans le tableau ci-dessus
10 montrent :

- que la perméabilité à la vapeur d'eau est contrôlée d'abord par le taux de PEG dans le matériau et que cette perméabilité est d'autant plus grande que le matériau est plus riche en PEG, et

- que la perméabilité à la vapeur d'eau est contrôlée ensuite par la nature de la polyoléfine fonctionnalisée greffée et que cette perméabilité est d'autant plus grande que la polyoléfine de départ est plus riche en monomère acrylique donc plus amorphe.

* (marques de commerce)

REVENDEICATIONS

1. Structure comprenant un substrat choisi parmi un non-tissé en matériau fibreux, un matériau textile et un mat discontinu de fibres naturelles ou synthétiques, et au moins une première couche appliquée sur le substrat, ladite première couche étant obtenue à partir d'un produit thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité amine, par extrusion réactive, ledit produit thermoplastique
10 étant utilisé comme matériau imper-respirant ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins 300 g/m².24 h mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW (38°C/50% Humidité Relative), rapportée à un film de 25 µm.
2. Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que le non-tissé en matériau fibreux du substrat est un non-tissé en polypropylène.
3. Structure selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le tronc en polyoléfine de la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle.
4. Structure selon la revendication 3, caractérisée en ce que le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de
20 n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'octyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle.
5. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée par des motifs polyéthers est obtenu par réaction de sa fonction anhydride, acide ou époxyde, avec un polyéther à extrémité amine.

6. Structure selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyéther à extrémité anionique est un polyoxyalkylène glycol ayant au moins une extrémité de chaîne de type amine.
7. Structure selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polyoxyalkylène glycol est la polyoxyéthylène glycol.
8. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le monomère insaturé a une fonction anhydride présente sous forme d'un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé.
9. Structure selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé est choisi parmi l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique et l'anhydride tétrahydrophthalique.
10. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le monomère insaturé a une fonction époxyde présente sous forme d'un époxyde insaturé du type ester de glycidyle aliphatique.
11. Structure selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'époxyde insaturé est le méthacrylate de glycidyle (GMA).
12. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la structure est un film sous toiture ou film pour le bardage.
13. Utilisation d'un produit thermoplastique comme matériau imper-respirant appliqué sur un substrat choisi parmi un non-tissé en matériau fibreux, un matériau textile et un mat discontinu de fibres naturelles ou synthétiques, ledit produit thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée obtenue soit par copolymérisation, soit par greffage, d'un tronc en polyoléfine par un monomère insaturé comportant une fonction anhydride, acide ou époxyde, ladite polyoléfine

fonctionnalisée étant greffée par des motifs polyéthers à extrémité amine, ledit produit thermoplastique étant appliqué par extrusion réactive et ayant des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau d'au moins $300 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ mesurée selon la norme ASTM E96, méthode BW (38°C/50% Humidité Relative), rapportée à un film de 25 μm .

14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que le tronc en polyoléfine de la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle.

10 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que 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 d'octyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que le greffage de la polyoléfine fonctionnalisée par des motifs polyéthers est obtenu par réaction de sa fonction anhydride, acide ou époxyde, avec un polyéther à extrémité amine.

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisé en ce que le polyéther à extrémité anime est un polyoxyalkylèneglycol ayant au moins une extrémité de chaîne de type amine.

20 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polyoxyalkylèneglycol est choisi parmi le polyoxyéthylène glycol (PEG), le polyoxypropylène glycol (PPG), le polyoxytétraméthylène glycol (PTMG), des copolymères d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et de tétrahydrofurane, et des mélanges de ceux-ci.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisée en ce que le monomère insaturé a une fonction anhydride présente sous forme d'un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé.
20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé est choisi parmi l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique et l'anhydride tétrahydrophtalique.
21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisée en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère d'éthylène, d'acrylate d'éthyle ou d'acrylate de n-butyle, dont la teneur est comprise entre 2 et 40% en poids du copolymère, et d'anhydride maléique dont la teneur est comprise entre 0.2 et 6% en poids du copolymère.
22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisée en ce que le monomère insaturé a une fonction époxyde présente sous forme d'un époxyde insaturé du type ester de glycidyle aliphatique.
23. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que l'époxyde insaturé est le méthacrylate de glycidyle (GMA).
24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 23, caractérisée en ce que le produit thermoplastique comprend en outre en mélange une autre polyoléfine.
25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que l'autre polyoléfine est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle.
26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 25, caractérisée en ce que le produit thermoplastique forme un film ayant une épaisseur minimale de 5

µm par application à l'état fondu, sur une ligne d'extrusion-cast, à une température d'au moins 120°C.

27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 25, caractérisée en ce que le produit thermoplastique forme un complexe de grammage d'au moins 5g/m² par application à l'état fondu, sur une ligne d'extrusion-couchage, sur le substrat.

28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le substrat est un non-tissé en matériau fibreux.