

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **3 014 878**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **13 62876**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 5/18** (2013.01), C 08 J 3/20, C 08 L 27/16, 27/20, 33/06, C 09 K 21/00, B 32 B 27/06, E 04 D 5/06, A 01 K 1/00, E 04 F 13/18

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 18.12.13.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 19.06.15 Bulletin 15/25.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : ABGRALL FLORENT, DEVISME SAMUEL, FINE THOMAS, FLAT JEAN-JACQUES et VERET EMMANUEL.

⑦3 **Titulaire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤4 **FILM PVDF RESISTANT A LA DECHIRURE A BASSE TEMPERATURE ET ININFLAMMABLE.**

⑤7
La présente invention concerne un film fluoré possédant des propriétés le rendant apte à une utilisation à l'extérieur, notamment dans le domaine agricole comme film de serre pour animaux. Le film selon l'invention est un film polymère monocouche comprenant une matrice de polyfluorure de vinylidène (PVDF), au moins un modifiant choc, dans lequel le taux massique de modifiant choc varie entre 2,5% et moins de 40% et un agent ignifugeant. Selon une variante de réalisation, l'invention a trait à des films multicouches comprenant au moins une couche dudit film fluoré et au moins une couche de PVDF non modifié.

FR 3 014 878 - A1



FILM PVDF RESISTANT A LA DECHIRURE A BASSE TEMPERATURE ET ININFLAMMABLE

La présente invention concerne un film fluoré possédant des propriétés le
5 rendant apte à une utilisation à l'extérieur, notamment dans le domaine de l'élevage
comme films de couverture des habitations ou des abris pour le bétail. Le film selon
l'invention comprend une matrice de polyfluorure de vinylidène, au moins un
modifiant choc et un agent ignifugeant.

Dans les régions au climat rude, un minimum de protection devrait être offert
10 aux animaux, notamment pendant les saisons froides et humides. L'absence de
protection contre le vent peut en particulier avoir des conséquences néfastes sur l'état
de santé des animaux. Les serres agricoles permettent d'abriter le bétail, en le
protégeant des éléments climatiques. La couverture de ces serres est translucide et
généralement en verre, mais aussi en matière plastique (par exemple: film en
15 polyéthylène, plaques semi-rigides en PVC) rigide ou souple, généralement traité pour
résister aux ultraviolets. Ce film peut être armé pour augmenter sa résistance aux
déchirements.

De façon générale, les films utilisés pour les toitures de bâtiments d'élevage
doivent présenter de multiples propriétés :

- 20 - mécaniques, telles que : résistance à la déchirure dans une gamme de
température de -20°C à +60°C, résistance au fluage, capacité d'étirage;
- optiques, telles que la transmission partielle de la lumière visible et le
caractère diffus de la lumière transmise ;
- de résistance chimique, notamment aux environnements riches en
25 ammoniac ; de durabilité : résistance à la chaleur humide et au froid ;
résistance aux rayons UV ; une capacité élevée à réfléchir les rayons
infrarouges issus du soleil pendant la journée et de l'intérieur du bâtiment la
nuit afin d'assurer la stabilité de la température au sein du bâtiment ;
- de résistance au feu ;
- 30 - des propriétés antibuée et anti-poussière.

Il est connu d'employer des polymères fluorés, notamment à base de fluorure de
vinylidène, pour fabriquer des films monocouche utilisés pour la fabrication de
bâtiments agricoles (au sens d'endroit clos). Les films monocouche à base de PVDF

(poly fluorure de vinylidène) ou de copolymères VDF/HFP (fluorure de vinylidène / hexafluoropropylène), obtenus par soufflage de gaine ou par la technique du film coulé, présentent de bonnes propriétés mécaniques, optiques, résistance chimique et durabilité, si bien que ce sont de bons candidats pour l'application serres agricoles. La
5 résistance à la déchirure de ces films est toutefois insuffisante, surtout dans le sens d'extrusion (MD).

Le document WO 2011/121228 décrit des films fluorés multicouches comprenant au moins 3 couches, dont une couche A en un premier copolymère de fluorure de vinylidène ayant une température de cristallisation T_{cA} , et une couche B en
10 un deuxième copolymère de fluorure de vinylidène ayant une température de cristallisation T_{cB} , T_{cA} étant supérieure à T_{cB} , les couches A et B étant alternes, la couche A étant placée à l'extérieur et la couche B entre deux couches A. La résistance à la déchirure de ces films a été significativement améliorée, par rapport à aux films fluorés connus, cependant elle reste insuffisante à basse température.

15 Il serait donc souhaitable de disposer de films fluorés pour application comme couverture et/ou façade de bâtiments d'élevage qui, en plus des caractéristiques générales exposées plus haut, présentent de bonnes propriétés de résistance à la déchirure dans une gamme de températures allant de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$ et laissent partiellement diffuser la lumière, contribuant ainsi au bien-être des animaux par une
20 répartition harmonieuse de la lumière naturelle, tout en présentant une bonne résistance au feu.

Il a maintenant été trouvé qu'en modifiant un polymère de polyfluorure de vinylidène par ajout de modifiant choc de type cœur – écorce, on obtient une amélioration significative de la résistance à la déchirure du film, notamment à basse
25 température, tout en conservant un niveau de transmission dans le domaine visible compatible avec l'utilisation du film comme film pour les bâtiments agricoles. D'autre part, l'ajout d'un agent ignifugeant confère de bonnes propriétés de résistance au feu, indispensables pour une utilisation comme film de serre pour animaux.

Un des objets de la présente invention consiste en un film monocouche en PVDF
30 modifié par ajout d'au moins un modifiant choc de type cœur – écorce (« coreshell ») et contenant également un agent ignifugeant.

Un autre objet de l'invention concerne un film multicouche comprenant au moins une couche de PVDF modifié comme décrit plus haut, et au moins une couche de PVDF non-modifié, c'est-à-dire un PVDF qui ne contient ni un modifiant choc ni un agent ignifugeant (appelé ci-après «couche de PVDF»). Selon un mode de réalisation, cette couche de PVDF est située à l'extérieur du film multicouche.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation des films selon l'invention comme matériaux de couverture de bâtiments agricoles notamment comme toitures et/ou façades de serres pour animaux.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de l'exposé qui suit.

Selon un premier aspect, l'invention concerne un film polymère monocouche comprenant une matrice de polyfluorure de vinylidène (PVDF), au moins un modifiant choc et un agent ignifugeant, dans lequel le taux massique de modifiant choc varie entre 2,5% et moins de 40%.

Bien que permettant d'atteindre les propriétés mécaniques désirées, l'ajout de modifiant choc dans les films a généralement aussi pour conséquence de les rendre inflammables. L'objet de l'invention porte donc sur l'addition d'un second additif ignifugeant, qui permet de restaurer la résistance au feu du produit tout en conservant une résistance à la déchirure améliorée par la présence des modifiants chocs. Plusieurs familles d'ignifugeants peuvent remplir ce rôle. A titre d'exemple on peut citer :

- les ignifugeants halogénés,
- les sels métalliques ou organométalliques de phosphonate,
- les tungstates de calcium, et
- les silicates d'aluminium.

Plusieurs de ces composés peuvent être utilisés simultanément comme ignifugeant. Le rapport de la quantité totale d'ignifugeant par rapport à celle de modifiant choc est compris entre 1/30 et 1/1, préférentiellement entre 1/15 et 1/7.

L'épaisseur du film selon l'invention est située entre 30 et 200 microns, de préférence entre 80 et 150 microns (bornes comprises).

Selon un mode de réalisation, le taux de modifiant choc est supérieur à 5% et inférieur ou égal à 30% du poids total du film. De préférence, le taux de modifiant choc est supérieur ou égal à 10% et inférieur ou égal à 30%.

Selon un mode de réalisation, le film monocouche selon l'invention est constitué d'une matrice de PVDF, d'au moins un modifiant choc cœur – écorce et d'un agent ignifugeant.

La matrice de PVDF est constituée d'un PVDF homopolymère ou d'un
5 copolymère préparé par copolymérisation du fluorure de vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) avec un comonomère fluoré choisi parmi : le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther
10 (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD).

De préférence le comonomère fluoré est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE), et leurs mélanges.

15 Le comonomère est avantageusement l'HFP. De préférence, le copolymère ne comprend que du VDF et de l'HFP.

De préférence, les copolymères fluorés sont des copolymères de VDF comme le VDF-HFP contenant au moins 50% en masse de VDF, avantageusement au moins 75% en masse de VDF et de préférence au moins 80% en masse de VDF. On peut citer par
20 exemple plus particulièrement les copolymères de VDF contenant plus de 75% de VDF et le complément de HFP commercialisés par la société ARKEMA sous le nom KYNAR FLEX[®].

Le modifiant choc cœur-écorce se présente, selon un mode de réalisation, sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère (ayant une température de
25 transition vitreuse inférieure à 25°C, de préférence inférieure à 0°C, de préférence encore inférieure à -5°C, de manière encore plus préférée inférieure à -25°C), et au moins une écorce thermoplastique (comprenant au moins un polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure à 25°C). La taille des particules est en général inférieure au micron et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm. A titre
30 d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le

monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (méth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre
5 (méth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique. Le (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Selon un mode de réalisation, le cœur du modifiant choc est constitué de 2-ethyl-exyl acrylate, qui confère un gain en propriétés de résistance à la déchirure équivalent au produit sur base butyl-acrylate.

Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le
10 butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère cœur écorce peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(méth)acryliques de polyols tels que le di(méth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par
15 exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléïque, l'acide
20 (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, un autre (méth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et
25 l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maléïque, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. L'écorce peut être
30 partiellement réticulée.

A titre d'exemple de polymères écorce, on peut citer le polystyrène et le PMMA. Il existe aussi des polymères cœur-écorce ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA.

Avantageusement, le cœur représente, en poids, 70 à 98% du polymère cœur-écorce et l'écorce 30 à 2%.

Tous ces modifiants choc de type cœur-écorce sont parfois appelés mou / dur à cause du cœur en élastomère. Il existe aussi d'autres types de modifiants choc de type
 5 cœur écorce tels que les dur / mou / dur c'est-à-dire qu'ils ont dans cet ordre un cœur dur, une écorce molle et une écorce dure. Les parties dures peuvent être constituées des polymères de l'écorce des mou / dur précédents et la partie molle peut être constituée des polymères du cœur des mou / dur précédents. On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :

- 10
- d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,
 - d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,
 - d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

Il existe encore d'autres types de modifiants choc de type cœur écorce tels que
 15 les dur (le cœur) / mou / mi dur. Par rapport aux précédents, la différence vient de l'écorce extérieure "mi-dur" qui est constituée de deux écorces : l'une intermédiaire et l'autre extérieure. L'écorce intermédiaire est un copolymère du méthacrylate de méthyle, du styrène et d'au moins un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle, le butadiène et l'isoprène. L'écorce extérieure est un PMMA homopolymère ou
 20 copolymère. On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :

- d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,
- d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle et du styrène,

25

- d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

A titre d'exemple de modifiant choc de type cœur - écorce préféré, on peut citer les cœur-écorce base acrylique tels que ceux de la gamme DURASTRENGTH[®] de la société ARKEMA, de la gamme Paraloïd[™] EXL sur base acrylique de Dow ou encore
 30 la gamme des KANE ACE[®] sur base acrylique de Kaneka.

Selon un autre mode de réalisation, le modifiant choc contient un cœur en copolymère acrylate-polysiloxane et une écorce en résine dure. Dans ce cas, le cœur est

un matériau de type caoutchouc flexible préparé par polymérisation d'un ou plusieurs monomères vinyliques en présence d'un polymère de type caoutchouc obtenu à partir de monomères comme les acrylates d'alkyle ou les méthacrylates d'alkyle, dans lesquels le groupe alkyle contient de 2 à 10 atomes de carbone. Des monomères polyfonctionnels tels que divinylbenzène, éthylène diméthacrylate, triallyl cyanurate, ou triallyl isocyanurate peuvent être rajouté au cours de la polymérisation comme des agents réticulants. Le polymère de type caoutchouc ainsi obtenu est combiné avec un caoutchouc contenant du polysiloxane. Les élastomères ainsi préparés contiennent au moins 20% en poids de polymère de type caoutchouc, de préférence au moins 40% en poids. Des exemples de ce type de modifiant choc sont les copolymères greffés à base de caoutchouc préparés par copolymérisation par greffage d'un caoutchouc composite avec au moins un monomère vinylique, dans lesquels le caoutchouc composite comprend de 5 à 95% en poids d'un caoutchouc à base de polysiloxane et de 5 à 95% en poids d'un caoutchouc polyacryl(méth)acrylate. La taille des particules de ces modifiants-choc varie entre 0,01 et 1 micron. Des produits de ce type sont commercialisés par Mitsubishi Rayon sous la référence Metablen® S-2001.

Selon un autre mode de réalisation le modifiant choc est composé d'un cœur de poly(organo-siloxane) et d'une écorce de résine thermoplastique. Les groupements organiques des cœurs poly(organo-siloxane) sont préférentiellement des radicaux alkyl ou vinyl contenant entre 1 et 18 carbones, avantageusement entre 1 et 6 carbones, ou des radicaux aryl ou des hydrocarbures substitués. Le poly(organo-siloxane) contient un ou plusieurs de ces groupements. Les siloxanes ont un degré de fonctionnalisation variable qui définit le taux de réticulation du poly(organo-siloxane). Préférentiellement le degré de fonctionnalisation moyen est compris entre 2 et 3 formant ainsi un cœur partiellement réticulé. L'écorce est formée de polymères ou de copolymères issus de monomères tels que les acrylates ou méthacrylate d'alkyle, l'acrylonitrile, le styrène, le vinylstyrène, le vinyl propionate maleimide, le chlorure de vinyle, l'éthylène, le butadiène, l'isoprène et le chloroprène. Préférentiellement, l'écorce est composée de styrène ou d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle, l'alkyle possédant entre 1 et 4 carbones. La fraction du cœur représente entre 0,05 et 90% en poids des particules, préférentiellement entre 60 et 80% en poids. La taille des particules est comprise entre 10 et 400nm. Ce modifiant choc peut aussi se présenter sous la forme d'un cœur entouré de 2 écorces successives. La description du cœur et de l'écorce extérieure reste

identique à celle des modifiants chocs siliconés à une seule écorce précédemment présentés. L'écorce intermédiaire est constituée d'un poly(organo-siloxane) différent de celui du cœur mais choisi dans la même famille de composition. A titre d'exemple de ce type de modifiant choc, les produits de la gamme Genioperl[®] de Waker Silicones
5 peuvent être cités.

Selon un mode de réalisation, le film monocouche selon l'invention comprend un additif réfléchissant les rayonnements infrarouges. Cet additif peut être un oxyde de titane ou un composé mixte tel une nacre constituée en son centre de mica et recouverte d'une couche d'oxyde de titane. Des alliages métalliques peuvent également être
10 utilisés comme réfléchissant infrarouge. Ils contiennent deux ou plus des éléments suivants : fer, chrome, cobalt, aluminium, manganèse, antimoine, zinc, titane, magnésium. Préférentiellement, cet alliage est constitué des deux éléments : cobalt et aluminium, ou il s'agit d'un alliage ternaire de cobalt, de chrome et d'aluminium.

Selon un autre mode de réalisation, le film monocouche selon l'invention
15 comprend en outre au moins un additif choisi parmi :

- les agents matifiants,
- les agents opacifiants,
- les homopolymères ou copolymères acryliques,
- les plastifiants choisis de préférence parmi le sebaçate de dibutyle, le
20 phtalate de dioctyle, le N-n-butylsulfonamide et les polyesters polymériques tels que ceux issus de la combinaison d'acide adipique, azelaique ou sebacique et de diols. Des combinaisons de ces composés peuvent aussi être utilisées.

Les films selon l'invention ont la particularité de combiner une grande résistance
25 à la déchirure à froid avec une résistance au feu équivalente à celle du PVDF.

Selon un deuxième aspect, l'invention a trait à un film multicouche comprenant au moins une couche du film monocouche décrit et au moins une autre couche de PVDF. Par « couche de PVDF » on comprend une couche constituée d'un PVDF homopolymère ou d'un copolymère préparé par copolymérisation du fluorure de
30 vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) avec un comonomère fluoré choisi parmi : le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl 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-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD).

Dans le cas d'un film multicouche l'épaisseur globale est située entre 30 et 200 microns. Selon un mode de réalisation, le film multicouche est constitué d'une couche
5 centrale de PVDF modifié avec un modifiant choc cœur – écorce et contenant un agent ignifugeant, et de deux couches externes de PVDF. Ces dernières peuvent avoir la même structure, ou bien elles peuvent avoir des structures différentes.

La répartition des épaisseurs en pourcentage de l'épaisseur finale de la structure est la suivante : couche PVDF modifiée : 20%-95%, couche de PVDF non modifiée :
10 5%-80%, soit par exemple pour une épaisseur totale de 30 microns et une répartition 70/30: couche PVDF modifiée: 21 microns et couche PVDF non modifiée: 9 microns.

Selon un autre aspect, l'invention concerne les procédés de préparation de films décrits ci-dessus. Les mélanges PVDF/modifiant choc/agent ignifugeant sont obtenus par des techniques de compoundage en milieu fondu connu de l'homme de l'art,
15 comme le BUSS ou la bivis. Les films sont ensuite obtenus par soufflage de gaine ou par la technique du film coulé, ces techniques permettant avantageusement d'obtenir des films de largeurs importantes. Les films peuvent être extrudés à une température comprise entre 200 et 280°C. Le taux de gonflage doit être compris entre 1,2 et 4, de préférence entre 1,5 et 3. Le taux d'étirage doit lui être compris entre 2 et 15, de
20 préférence entre 5 et 10.

Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du film monocouche ou du film multicouche comprenant au moins une couche dudit film monocouche, comme matériau pour la fabrication de films pour les toitures et/ou façades de bâtiments, notamment des bâtiments agricoles comme les bâtiments d'élevage. Ces films
25 présentent alors l'avantage d'avoir une durabilité améliorée combinée à une bonne résistance à la déformation et au feu.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Formulations

30 Les compounds sont réalisés selon les règles de l'art en extrudeuse bivis corotative. Les films sont ensuite réalisés par extrusion à plat à 220°C et étirés par une calendrette pour ajuster l'épaisseur du produit à la cible désirée (100 µm).

Matériaux de l'étude

PVDF: est un copolymère VDF/HFP ayant un indice de fluidité (« melt flow rate » ou MFR) compris entre 1 et 8 g/10min (5kg, 230°C), une température de fusion (Tf) de 5 142°C et un module de Young de 650 MPa à 23°C. La Tf a été mesurée par DSC ou calorimétrie différentielle à balayage. Les modules élastiques ont été mesurés selon la norme ISO 178.

CS : modifiant choc acrylique cœur-écorce Durastrength D380 de la société Arkema, 10 sous forme de particules de 250 nm de diamètre. 90% de polyacrylate de butyle partiellement réticulé forme le cœur des particules. L'écorce (10%) est constituée de copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle.

Ignifugeant 1 : FR-1025 commercialisé par ICL, polyacrylate de benzyle pentabromé. 15

Ignifugeant 2 : Tungstate de calcium sous forme de poudre commercialisé par la société Chem-Met.

Les tests réalisés sont les suivants :

- 20 - Caractérisation de la résistance au feu : le film est placé sur un support vertical et subit une inflammation par une flamme calibrée selon la norme UL94. La flamme est placée à 10 mm sous l'extrémité basse du film et est maintenue pendant 5s. Le temps de persistance de flamme, la surface brûlée ainsi que la présence de goutte enflammée sont relevées. 5 éprouvettes sont analysées pour 25 chaque échantillon.
- Caractérisation de la résistance à la déchirure à froid : un film est placé dans un cadre et mis sous une tension de 1N. Un percuteur conique de 980g est lâché d'une hauteur de 230mm et transperce l'échantillon. Selon le profil de rupture du film (longue fissure ou étirement localisé), le caractère fragile ou ductile de la 30 déformation peut être estimé. Ce test est réalisé à différentes températures pour estimer la température de transition ductile/fragile des produits.

Les résultats des tests d'inflammabilité sont montrés dans le Tableau 1. Ces résultats montrent que 3% d'ignifugeant (c'est-à-dire un rapport 1/5 avec la quantité de modifiant choc) permet de rétablir la résistance au feu du film à un niveau équivalent à celui de la matrice pure.

5

	%PVDF	%CS	%Ignifugeant	Ignifugeant	Surface brûlée (mm ²) moyenne	Ecart-type
Cpd1	100				924	218
Cpd2	100				515	83
Cpd3	85	15			5890*	0
Cpd4	82	15	3	Ignifugeant 1	683	81
Cpd5	83	15	2	Ignifugeant 2	870	114

Tableau 1

* La valeur de 5890 mm² correspond à la combustion de la totalité de l'échantillon analysé

10

Les résultats des tests de résistance à la déchirure figurent dans le Tableau 2. On constate que l'addition de 3% d'ignifugeant 1 élève la température de transition ductile/fragile de 5°C et que la présence d'ignifugeant 2 ne modifie pas la résistance mécanique des films.

15

	%PVDF	%CS	%Ignifugeant	Ignifugeant	T° transition ductile/fragile
Cpd1	100				0°C
Cpd2	100				0°C
Cpd3	85	15			-20°C
Cpd4	82	15	3	Ignifugeant 1	-15°C
Cpd5	83	15	2	Ignifugeant 2	-20°C

Tableau 2

REVENDEICATIONS

1. Film polymère monocouche comprenant une matrice de polyfluorure de vinylidène (PVDF), au moins un modifiant choc cœur – écorce et un agent ignifugeant, dans lequel le taux massique de modifiant choc varie entre 2,5% et moins de 40%.
5
2. Film selon la revendication 1 dans lequel le taux massique de modifiant choc est supérieur à 5% et inférieur ou égal à 30%.
3. Film selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le rapport de la quantité d'ignifugeant par rapport à celle de modifiant choc est compris entre 1/30 et 1/1, préférentiellement entre 1/15 et 1/7.
10
4. Film selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la matrice de PVDF est constituée d'un PVDF homopolymère ou d'un copolymère préparé par copolymérisation du fluorure de vinylidène avec un comonomère fluoré choisi parmi : le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène; le chlorotrifluoroéthylène le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène; l'hexafluoropropylène; les perfluoro(alkyl vinyl) éthers choisis parmi le perfluoro(méthyl vinyl)éther, le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther ; le perfluoro(1,3-dioxole); et le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole).
15
5. Film selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le modifiant choc contient un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique.
20
6. Film selon la revendication 5 dans lequel le cœur est composé de poly(organo-siloxane) portant un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux alkyles ou vinyle comptant de 1 à 18 carbones, les radicaux aryles et les hydrocarbones substitués.
25
7. Film selon la revendication 5 dans lequel le cœur comprend un polymère choisi parmi les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique, les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (méth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique, le monomère
30

vinyle étant le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène.

8. Film selon la revendication 7 dans lequel le cœur comprend un polymère choisi parmi les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (méth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique, le monomère vinylique étant le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène.
9. Film selon l'une des revendications 6 à 8 dans lequel ledit cœur est réticulé en tout ou partie au moyen d'un monomère au moins difonctionnel choisi parmi les esters poly(méth)acryliques de polyols, le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle, ou au moyen d'un monomère fonctionnel insaturé choisi parmi les anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, les acides carboxyliques insaturés et les époxydes insaturés.
10. Film selon l'une des revendications 6 à 9 dans lequel le cœur est un matériau de type caoutchouc flexible combiné avec un caoutchouc contenant du polysiloxane, ledit caoutchouc flexible étant préparé par polymérisation d'un ou plusieurs monomères vinyliques en présence d'un polymère de type caoutchouc obtenu à partir des acrylates d'alkyle ou des méthacrylates d'alkyle, dans lesquels le groupe alkyle contient de 2 à 10 atomes de carbone.
11. Film selon l'une des revendications 5 à 10 dans lequel l'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les monomères restants, un autre (méth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile.
12. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant une épaisseur située entre 30 et 200 microns, de préférence entre 80 et 150 microns.
13. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit film comprenant au moins un additif choisi parmi : les agents matifiants, les agents opacifiants, les homo ou copolymères acryliques et les plastifiants.
14. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un agent réfléchissant les rayonnements infrarouges choisi parmi les oxydes de

titane, les pigments nacrés à base de mica et d'oxyde de titane et les alliages métalliques.

15. Film multicouche comprenant au moins une couche d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 et au moins une couche de PVDF.
- 5 16. Film selon la revendication 15 consistant en une couche interne selon l'une des revendications 1 à 14 et deux couches externes de PVDF, lesdites couches externes ayant une structure identique ou différente.
- 10 17. Utilisation du film selon l'une des revendications 1 à 14 ou du film selon l'une des revendications 15 ou 16 comme matériau pour la fabrication de films pour les toitures et/ou façades de bâtiments, notamment des bâtiments agricoles comme les bâtiments d'élevage.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 790269
FR 1362876

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 884 358 A1 (ATOFINA) 16 décembre 1998 (1998-12-16) * revendications 1,6,7 * * page 4, ligne 3 - ligne 9 * * page 4, ligne 28 - ligne 36 * * tableaux 1,2,4,5 * -----	1-17	C08J5/18 C08J3/20 C08L27/16 C08L27/20 C08L33/06 C09K21/00 B32B27/06 E04D5/06 A01K1/00 E04F13/18
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 septembre 2014		Costantini, Nicola	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1362876 FA 790269**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-09-2014**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0884358	A1	16-12-1998	AR 018496 A1 28-11-2001
			AT 245674 T 15-08-2003
			AU 734733 B2 21-06-2001
			AU 8624898 A 30-12-1998
			CA 2294751 A1 17-12-1998
			CN 1265694 A 06-09-2000
			DE 69816529 D1 28-08-2003
			DK 0884358 T3 10-11-2003
			EP 0884358 A1 16-12-1998
			NO 996576 A 30-12-1999
			RU 2199559 C2 27-02-2003
			US 6376586 B1 23-04-2002
			WO 9856855 A1 17-12-1998
