

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 543 882

②1 N° d'enregistrement national :

84 05073

⑤1 Int Cl³ : B 29 D 9/00; B 32 B 27/28, 27/30, 31/30;
C 08 F 265/00; C 08 L 69/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 mars 1984.

③0 Priorité : DE, 8 avril 1983, n° P 33 12 611.9.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : ROHM Gmbh. — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Ralf Liebler, Siegmund Besecke et Man-
fred Munzer.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Blétry.

⑤4 Procédé de préparation d'objets moulés à couches multiples en résines synthétiques protégés contre les effets des radiations ultra-violettes.

⑤7 Procédé de préparation d'objets moulés à plusieurs couches en résines synthétiques par co-extrusion de matières à mouler thermoplastiques dans lequel une au moins des couches doit être protégée contre la lumière ultra-violette et une au moins des couches contient des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette.

Une couche au moins est extrudée à partir d'une matière à mouler thermoplastique consistant en totalité ou en proportion prépondérantes en un copolymère de monomères contenant dans la molécule des constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette et d'autre monomères connus en soi.

FR 2 543 882 - A1

L'invention concerne un procédé pour préparer des objets moulés à plusieurs couches, en résines synthétiques, protégés contre les effets des radiations ultra-violettes. Les résines synthétiques en question sont plus particulièrement des polycarbonates.

La stabilisation des résines synthétiques à l'égard des effets nocifs des radiations ultra-violettes s'est révélée nécessaire dans de nombreux cas. Cette règle s'applique également aux polycarbonates qui se distinguent par une bonne transparence, une bonne résistance mécanique et une haute stabilité dimensionnelle à la chaleur. Dans la monographie "Polycarbonates" de W.F. Christopher et D.W. Fox (Reinhold Publishing Corporation, New York) on mentionne déjà une propriété de structure du polycarbonate : il agit lui-même comme absorbeur de lumière ultra-violette. Les effets de dégradation des radiations ultra-violettes peuvent atteindre une profondeur de couche de 0,07 à 0,11 cm. Dans ces couches, l'effet se manifeste d'abord, la plupart du temps, par un jaunissement. On constate en outre que les stabilisants connus aux ultra-violets ne sont pas compatibles avec les résines de polycarbonates aux températures nécessaires pour les opérations d'extrusion et de fusion. Dans certaines circonstances, le polycarbonate du bis-phénol A peut être stabilisé efficacement par un certain nombre de stabilisants aux ultra-violets du commerce. Les dérivés peu colorés du benzotriazole ont donné les meilleurs résultats, suivis de quelques dérivés de la benzophénone. Ce sont ces dérivés qu'on utilise de préférence, naturellement, pour la stabilisation aux ultra-violets

du polycarbonate de bis-phénol A incolore ou transparent. Toutefois, l'addition des stabilisants aux UV à la masse de polymère fondue pose des problèmes de stabilité et de dispersion. Lorsqu'on ajoute des substances étrangères, par exemple
5 les absorbeurs de lumière ultra-violette, on risque d'affecter les propriétés mécaniques. En outre, les hautes températures de façonnage (jusqu'à 330°C environ) ne doivent pas conduire à une suppression de la stabilisation aux UV.

Dans le brevet des Etats-Unis n° 3.043.709, on
10 propose de revêtir le support polymère d'un absorbeur de lumière ultra-violette puis de chauffer à des températures supérieures au point de fusion. Au cours des opérations, l'absorbeur pénétrerait dans la surface du support polymère. Mais bien entendu, dans la pratique, le chauffage peut provo-
15 quer non seulement la pénétration de l'absorbeur de lumière ultra-violette, mais également sa décomposition ou une coloration.

Par suite, dans la demande de brevet de la RFA DOS 1.953.276, on parvient à protéger le polycarbonate en
20 appliquant en écran, sur l'une au moins des surfaces, une pellicule d'un copolymère d'acrylate d'épaisseur 0,025 à 0,25 mm et qui contient à l'état uniformément dispersé de 0,25 à 5,0 % en poids d'un absorbeur de lumière ultra-violette, par rapport au poids de la pellicule d'acrylate.

Dans le brevet des Etats-Unis n° 3.582.398, on
25 décrit un polycarbonate revêtu de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), la masse de revêtement contenant de préférence un absorbeur de lumière ultra-violette. Pour effectuer le revêtement, on applique une solution du PMMA dans un solvant
30 volatil inerte qu'on évapore ensuite.

Dans le brevet britannique n° 2.028.228, on décrit le revêtement de plaques de polycarbonates par des couches de PMMA contenant des ions qui absorbent la lumière ultra-violette ; ce revêtement est réalisé par co-extrusion.

On connaît déjà des monomères polymérisables qui
35 absorbent dans l'ultra-violet [cf. par exemple S. Yoshida, O. Vogl. Makromol. Chem. 183, 259 - 279 (1982)]. Ils appartiennent en général aux classes des absorbeurs de lumière ultra-

violette qui ont déjà donné satisfaction ; ils dérivent dans la plupart des cas de la 2-hydroxybenzophénone, du 2-hydroxyphénylbenzotriazole, de l'acide alpha-cyano-bêta-phénylcinnamique, de l'acide 4-aminobenzoïque, de l'acide salicylique, d'oxalanilides, et contiennent des motifs polymérisables tels qu'un groupe vinyle, allyle, acryloyle ou méthacryloyle. En tant que constituants de certains polymères ou copolymères, ils peuvent exercer un effet stabilisant. On décrit également dans la littérature technique la stabilisation du polyéthylène par copolymérisation greffée avec des monomères absorbant dans l'ultra-violet. Dans Chem. Abstr. 93, 72 000 d, on recommande de stabiliser du LD-polyéthylène par greffage en surface avec de la 2-hydroxy-4-(3-méthacryloxy-2-hydroxypropoxy)-benzophénone (d'après Chem. Abstr. 94, 140 375 C, la N-méthacryloylbenzoxazolinone convient également à cet effet) ; un traitement analogue est décrit dans Chem. Abstr. 94, 48 206 q. Le greffage en surface du chlorure de polyvinyle par la 2-hydroxy-4-(3-méthacryloxy-2-hydroxypropoxy)-benzophénone constitue l'objet d'un travail publié dans Chem. Abstr. 86, 121 979 k. D'après Chem. Abstr. 95, 63 499 b, on peut préparer des copolymères du chloroprène et du styrène avec du méthacrylate de 2-benzothiazole-thiol. Ces copolymères servent d'accélérateurs de vulcanisation pour le néoprène et le caoutchouc SKS-30. La stabilisation du chlorure de polyvinyle par le méthacrylate de benzothiazoline-thione est décrite dans Chem. Abstr. 92, 59 614 f.

On a décrit le 4-vinyl-alpha-cyano-bêta-phénylcinnamate de vinyle en tant que monomère pour des homo- et co-polymères du styrène et du méthacrylate de méthyle (MMA) (Chem. Abstr. 95, 187 714n) ; de même, on a copolymérisé l'acrylate de 6,8-diméthyl-4-oxo-5-chromanylméthyle avec le MMA ou le chlorure de vinyle (Chem. Abstr. 93, 95 740y). Dans la demande de brevet de la RFA DOS 1.520.458, on décrit un copolymère d'alpha-oléfines et d'un acrylate ou méthacrylate d'o-hydroxybenzophénone. Ces copolymères conviendraient entre autres pour la préparation de pellicules cohérentes, de pellicules sur supports etc. On a également recommandé des dérivés de la 2-hydroxybenzophénone portant des groupes (méth)acry-

loyloxy en position 4 en tant que comonomères avec du styrène, de l'acrylonitrile et/ou du MMA (Chem. Abstr. 96, 53 957f).

La copolymérisation de l'acrylate de 6,8-diméthyl-4-oxo-5-chromanylméthyle, entre autres avec du MMA, est décrite dans Chem. Abstr. 90, 169 084z. D'après Europ. Polym. J 1977, (13) 915 - 919 (Chem. Abstr. 88, 191 967v) on peut copolymériser l'acrylate de 4-benzoyl-3-hydroxyphényle avec l'ABS.

Dans le brevet des Etats-Unis n° 4.260.768, on recommande des esters acryliques de 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-alkylphénols en tant qu'absorbeurs de lumière ultraviolette polymérisables par exemple avec du styrène ou de la vinylpyrrolidone. On décrit comme stabilisants aux ultraviolets des 4-acryloyloxybenzène-1-alkyl-1-phénylhydrazones copolymérisables dans le brevet des Etats-Unis 4.247.714 et des 4-alcoxy-2'-acryloxybenzazines dans le brevet des Etats-Unis 4.260.809. Les autres comonomères sont des oxydes d'éthylène et de 2-cyano-3,3-diphényl-(acryloxy)-alkylène (brevet des Etats-Unis 4.202.834) et des esters acryliques (brevet des Etats-Unis 4.178.303). On a également proposé des dérivés de la pipéridine objets d'un empêchement stérique (demandes de brevets de la RFA DOS 2.651.511, 2.258.752, 2.040.983 et 2.352.606).

Dans la demande de brevet de la RFA DOS 3.121.385, on décrit des objets revêtus consistant en un support solide sur la surface duquel on a appliqué une couche d'apprêt et une couche de couverture durcie consistant en un organopolysiloxane chargé par de la silice colloïdale et stable à la chaleur. Le produit d'apprêt pour le siloxane contient entre autres 2 à 10 parties en poids d'un polymère ou copolymère thermoplastique à haut poids moléculaire d'esters méthacryliques, choisi entre autres parmi des copolymères de méthacrylates d'alkyle en C1-C6 et d'un produit de réaction du méthacrylate de glycidyle et d'un absorbeur de lumière ultraviolette du type hydroxybenzophénone. Dans les demandes de brevets de la RFA DOS 3.120.870, 3.120.847, 3.120.848 et 3.120.853 on décrit l'utilisation d'absorbeurs de lumière ultraviolette dans le cours du revêtement par un silicone de matières thermoplastiques.

Comme le montre le grand nombre de publications traitant de ce sujet, l'industrie recherche apparamment toujours la solution des problèmes dans la mise au point de nouveaux absorbeurs de lumière ultra-violette perfectionnée ou d'autres systèmes d'apprêt pour le revêtement des résines synthétiques.

Le but recherché dans la présente invention sera maintenant décrit plus en détail en référence à l'exemple du polycarbonate.

Les tentatives faites dans l'industrie pour protéger le polycarbonate contre les effets nocifs des radiations ultra-violettes consistent soit à ajouter des absorbeurs de lumière ultra-violette au polycarbonate lui-même, soit à revêtir le polycarbonate par des couches contenant des absorbeurs de lumière ultra-violette. La pratique a montré que ces deux manières d'opérer soulevaient presque autant de problèmes nouveaux qu'elles en résolvaient. D'une part, il y a la mauvaise compatibilité des absorbeurs de lumière ultra-violette existant à présent avec le polycarbonate aux fortes températures inévitables au façonnage de cette matière. D'autre part, les frais occasionnés par le revêtement (par exemple par co-extrusion, application d'un vernis, doublage, etc) ne payent que si l'on assure ainsi une protection efficace et parfaitement reproductible.

Il existe donc un besoin en un procédé permettant de conférer aux objets moulés de résines synthétiques sensibles, par exemple le polycarbonate, une protection contre les effets nocifs des radiations ultra-violettes et d'améliorer la stabilité aux influences climatiques sans perte des absorbeurs de lumière ultra-violette, affectant naturellement la sécurité de l'effet de protection réel.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints dans un procédé de préparation d'objets moulés à plusieurs couches de résines synthétiques par co-extrusion de matières à mouler thermoplastique, dans lequel au moins une des couches est protégée contre la lumière ultra-violette et au moins une des

couches contient des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette, ce procédé se caractérisant en ce qu'une couche au moins est extrudée à partir d'une matière à mouler thermoplastique consistant en totalité ou en proportions
5 prépondérantes en un copolymère de monomères présentant dans la molécule des constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette, avec d'autres monomères connus en soi (=copolymère P).

L'exposé du but visé montre clairement qu'en général,
10 la raison pour laquelle on revêt le support de résine synthétique de la présente invention (à protéger) est sa sensibilité aux radiations ultra-violettes. Dans tous les autres domaines tels que les propriétés mécaniques, thermiques et optiques, et pour ce qui concerne l'aptitude au façonnage, les caractéristiques des résines synthétiques thermoplastiques à protéger
15 répondent dans l'ensemble aux exigences de la technique, à l'exception fréquemment de la résistance à l'éraflage (mais dans certains cas, les objets moulés en résine synthétique à plusieurs couches préparés conformément à l'invention
20 peuvent encore être protégés contre l'éraflage, de manière connue en soi, par un revêtement).

Les objets moulés à plusieurs couches de résines synthétiques obtenus conformément à l'invention correspondent donc aux objets moulés connus qu'on peut préparer par la
25 technique d'extrusion, comme les panneaux de résines synthétiques, plaques, disques et feuilles de résines synthétiques, mais également les objets moulés de formes complexes tels que les plaques dites à doubles ou triples nervures (demande de brevet de la RFA DOS 1.609.777), à l'exception des caractéristiques de la présente invention. Dans le cas le plus
30 simple, les objets moulés à plusieurs couches en résines synthétiques préparés conformément à l'invention peuvent être considérés comme consistant principalement en la résine synthétique à protéger (en tant que constituant principal
35 déterminant la forme), dont la surface qui doit être exposée à la lumière ultra-violette sera protégée conformément à l'invention par co-extrusion d'une couche protégeant contre la lumière ultra-violette. Au minimum, les objets moulés à

plusieurs couches de résines synthétiques consistent en 2, le cas échéant en 3 couches, à savoir la couche à protéger, constituant principal déterminant la forme, et une ou deux couches protégeant sa ou ses surfaces (et contenant les
5 constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette). Toutefois, dans le cadre des techniques d'extrusion connues, le constituant principal déterminant la forme peut lui-même être extrudé en plusieurs couches formées alors en général de matières à mouler thermoplastiques différentes compatibles
10 entre elles ou bien, le cas échéant, qui peuvent être extrudées en commun avec utilisation d'agents d'adhérence. La couche à protéger a en général une épaisseur pouvant aller de moins d'1 mm jusqu'à un ordre de grandeur du centimètre, selon l'application prévue, de la feuille, de la plaque,
15 du panneau, etc.

La couche contenant les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette a une épaisseur qui, en général, ne représente qu'une fraction de l'épaisseur des autres couches. Cette épaisseur est d'une part dictée par la
20 fonction de protection (l'épaisseur doit être suffisante pour que les couches sous-jacentes soient suffisamment protégées contre la lumière ultra-violette) et d'autre part par les exigences d'adhérence et de comportement mécanique et optique ainsi que, en troisième lieu, par les conditions de façonnage
25 à la co-extrusion. L'effet de protection dépend lui-même de la nature et de la quantité des absorbeurs de lumière ultra-violette contenus dans le copolymère P. On peut donner comme directive une épaisseur de couche de 10 à 100 microns, de préférence de 15 à 25 microns.

30 Les matières utilisées pour la co-extrusion sont les matières à mouler thermoplastiques et extrudables connues, en particulier le polycarbonate (PC), les polyacrylates, le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyuréthane (PU), les polyamides, les copolymères d'oléfines, les polymères du styrène,
35 le caoutchouc de styrène-butadienne (SBR), les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), les copolymères ternaires acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Les matières à mouler thermoplastiques qui conviennent pour former les couches protégeant contre la lumière ultra-violette sont celles qui (en raison de leur composition "normale" en monomères) sont aptes à une copolymérisation ou à
5 une polymérisation greffée avec les monomères contenant les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette. Ces matières à mouler thermoplastiques consistent de préférence en totalité en les copolymères P mais elles peuvent également être à l'état de mélange avec des polymères compatibles, par
10 exemple du même type de base (c'est-à-dire sans les monomères contenant des constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette) et/ou contenir des additifs usuels. Dans tous les cas, la proportion des copolymères P est prépondérante dans les matières à mouler thermoplastiques à partir
15 desquelles on doit former la couche de protection.

On citera en premier lieu, en tant que types de base convenant pour les copolymères P, les polyacrylates, le PVC, les polymères d'oléfines, les polymères du styrène et les
20 résines ABS.

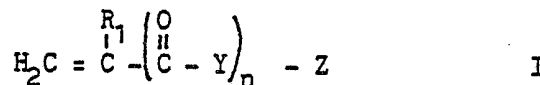
Pour choisir les résines synthétiques destinées à la co-extrusion, on opère selon les critères de la technique antérieure. Pour ce qui concerne la compatibilité des résines synthétiques sous l'aspect de l'adhérence mutuelle à la co-extrusion, on pourra consulter par exemple le travail de J.E.
25 Johnson dans "Kunststoffberater" 10, 538 - 541 (1976). Ainsi, les oléfines ont une bonne adhérence entre elles et avec le l'EVA, les styrènes avec l'ABS, le caoutchouc de butadiène-styrène, l'EVA; le chlorure de polyvinyle avec l'ABS, le PV, l'EVA et les acrylates; et finalement, les acrylates avec l'ABS, le PVC et
30 les polycarbonates. Naturellement, l'adhérence entre elles des matières de même nature est en général bonne.

Les monomères qu'on peut utiliser conformément à l'invention et qui contiennent les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette, contiennent en général des
35 groupes qui assurent une absorption non inférieure à 10 % dans l'intervalle des longueurs d'ondes de 250 à 350 nm dans les conditions normalisées (concentration 0,002 % en poids dans le chloroforme/pour la spectroscopie et à une épaisseur

de couche de 5 mm). D'après leur définition, ils diffèrent des constituants aromatiques des matières thermoplastiques usuelles, par exemple le polycarbonate, le polystyrène, etc.

Pour introduire les monomères contenant des restes protégeant contre la lumière ultra-violette (en général en proportion de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 12 % en poids, plus spécialement de 5 à 10 % en poids, par rapport aux monomères totaux) dans le copolymère P, on peut suivre les règles connues pour la polymérisation ; en tenant compte dans une certaine mesure du caractère chimique des monomères. Le motif polymérisable est en général un groupe acryle, méthacryle, vinyle ou allyle, apte comme on le sait à la polymérisation radicalaire.

On a obtenu des résultats particulièrement satisfaisants en introduisant les monomères de formule I



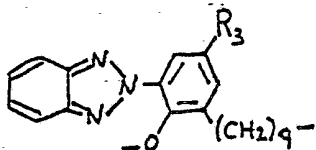
20

dans laquelle R_1 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, Y représente l'oxygène ou un reste $-\text{NR}_2$, R_2 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6, n est égal à 0 ou 1 et

25 Z représente

a) un reste ou dérivé de 2-hydroxyphényl-benzotriazole de formule

30



35

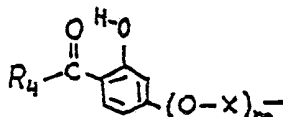
dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C12 et q est égal à 0 ou représente un nombre de 1 à 4, Z pouvant être relié par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène

ou par l'intermédiaire de $-(CH_2)_q-$ ou directement sur le noyau phényle, la position restant libre dans chaque cas étant occupée par l'hydrogène, la molécule pouvant encore le cas échéant porter des halogènes substituants, et le reste de benzotriazole pouvant être substitué par un groupe alkyle en

5

b) un reste de 2-hydroxybenzo- ou -acétophénone

10

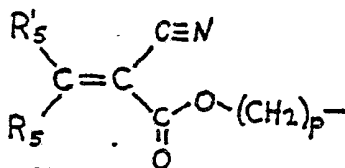


dans lequel m est égal à 0 ou 1 et X représente un reste alkylène en C1-C4 éventuellement substitué par des groupes hydroxy, et R₄ représente un groupe phényle ou méthyle éventuellement substitué;

15

c) un reste cyano-bêta, bêta-diphényle

20



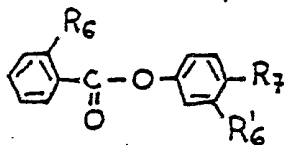
dans lequel p est un nombre de 1 à 4 et R₅ et R'₅ représentent un reste phényle éventuellement substitué par un reste alkyle en C1-C4,

25

d) un ester d'acide benzoïque contenant des groupes

OH

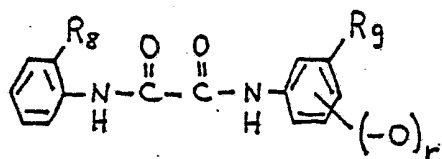
30



35

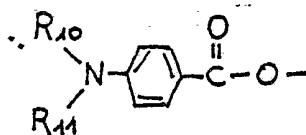
dans lequel l'un des deux symboles R₆ ou R'₆ représente un groupe hydroxy et l'autre l'hydrogène, et R₇ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C10, la liaison pouvant être réalisée par une quelconque position libre et non substituée du noyau phényle,

e) un oxalanilide



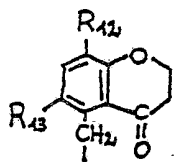
dans lequel R_8 et R_9 représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C1-C8 et r est égal à 0 ou 1, Z pouvant être relié par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène ou directement sur l'un des noyaux phényle, l'autre position encore libre étant occupée par l'hydrogène,

f) des dérivés d'acides ou esters p-aminobenzoïques



dans lesquels R_{10} et R_{11} représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6,

g) des composés 6,8-dialkyl-4-oxo-5-chromanyliques



dans lesquels R_{12} et R_{13} représentent des groupes alkyle en C1-C4, étant spécifié que le reste Z ne peut être relié par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène lui appartenant lorsque n est égal à 1.

Lorsque les monomères de formule I portent des halogènes substituants, il s'agit de substituants bromo ou chloro. On mentionnera tout particulièrement, parmi les composés de formule I (a), les dérivés du 2-hydroxyphénylbenzotriazole qu'on peut préparer par exemple comme décrit dans

35

les brevets des Etats-Unis 3.159.646 et 3.399.173.

On mentionnera en particulier :

- un 2-(2'-hydroxy-3'-méthacryloylamidométhyl-5'-alkyl-phényl)-benzotriazole (alkyle = par exemple méthyle ou octyle) ;
- 5 le 2-(2'-hydroxyphényl)-5-méthacryloylamido-benzotriazole ;
- le 2-(2'-hydroxyphényl)-5-méthacryloylamidométhylbenzotriazole et également ;
- le 2-(2-hydroxy-5-vinylphényl)-2H-benzotriazole.

On mentionnera en outre les composés de formule Ib, en particulier les dérivés des 2-hydroxybenzophénones, tels qu'on peut les obtenir par exemple comme décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 3.107.199, spécialement la 2-hydroxy-4-méthacryloylbenzophénone, la 2-hydroxy-4-acryloxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthacryloxy-5-tert-butylbenzophénone, 15 la 2-hydroxy-4-méthacryloxy-2', 4'-dichlorobenzophénone, la 2-hydroxy-4-(3-méthacryloxy-2-hydroxypropoxy)-benzophénone, la 4-(allyloxy)-2-hydroxybenzophénone, la 3-allyl-2-hydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone, la 2,4-dihydroxy-4'-vinylbenzophénone, et également les dérivés de l'hydroxyacétophénone qu'on peut obtenir comme décrit dans le brevet belge 20 n° 629.490.

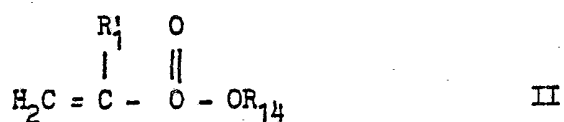
On mentionnera encore les composés de formule Ic, en particulier les composés vinyliques comme le 4-éthyl-alpha-cyano-bêta-phénylcinnamate de vinyle et les esters insaturés 25 comme les oxydes d'éthylène et de 2-cyano-3,3-(diphénylacryloxy)-alkylène ainsi que les dérivés (méth) acryliques comme le (2-cyano-3,3-diphénylacryloxy)-alkylène-acrylates, l'acrylate de 2-(acryloyl)-oxyéthyl-2-cyano-3,3-diphényle.

Ou bien la préparation des monomères de formule I est 30 décrite dans la littérature scientifique, ou bien on peut préparer ces monomères par des procédés connus ou par des procédés analogues à des procédés connus en soi. La proportion des monomères contenant dans la structure moléculaire des constituants qui protègent contre la lumière ultra-35 violette, en particulier des composés de formule I, est de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 12 % en poids, plus spécialement de 5 à 10 % en poids, par rapport aux monomères totaux représentant la matière à mouler thermo-

plastique contenant les constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette (soit dans le cas spécial 0,1 à 20 % du poids des monomères du copolymère P).

Le mode de réalisation de l'invention dans lequel le copolymère P est une résine acrylique a une importance particulière. Ces résines acryliques sont (d'après l'état de la technique antérieure) des polymères extrudables, des copolymères d'une part d'un ou plusieurs esters de l'acide acrylique et/ou méthacrylique de formule générale II

10

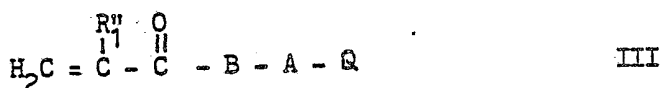


15

dans laquelle R'_1 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_{14} un groupe alkyle en C1-C8 ou un groupe phényle ou aralkyle en C7-C12, en proportion de 70 à 99,9 % en poids, par rapport à la résine acrylique (copolymère P)

20

et le cas échéant de monomères de formule générale III



25

dans laquelle R''_1 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, B représente -O- ou -NR₁₅, A représente un groupe alkylène en C2-C6 et Q un groupe hydroxy, méthoxy à hexyloxy ou un groupe -NR₁₆R₁₇, R₁₅ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6 et R₁₆ et R₁₇ des groupes alkyle en C1-C6, en proportions de 0 à 25 % en poids, par rapport à la résine acrylique (copolymère P)

35

et le cas échéant de monomères du groupe de formule IV



dans laquelle R_{19} représente un groupe nitrile, un groupe phényle éventuellement substitué par un groupe alkyle en C1-C4, ou un groupe $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ et R_{20} représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_{18} représente l'hydrogène ou forme avec R_{19} un groupe anhydride $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$, R_{20} représentant alors simultanément l'hydrogène, ou bien R_{19} représente un groupe $-\text{OC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{R}}_{21}$, R_{21} représentant un groupe alkyle en C1-C6, étant spécifié que dans ce cas R_{18} et R_{20} représentent l'hydrogène, en proportions de 0 à 25 % en poids, par rapport à la résine acrylique (copolymère P), en plus des monomères de formule I, étant spécifié que la température de ramollissement Vicat (selon DIN 53 460) du polymère P préparé à partir des monomères I, II et le cas échéant III et/ou IV n'est pas inférieure à 65°C.

On apprécie tout particulièrement les copolymères du méthacrylate de méthyle (MMA) avec les composés de formule I et spécialement avec d'autres comonomères de formule II, par exemple l'ester méthylique de l'acide acrylique ou l'ester éthylique, butylique, éthylique, hexylique, phényléthylique de l'acide acrylique et/ou méthacrylique. En général, la proportion de méthacrylique de méthyle est d'au moins 60 % en poids, de préférence de 65 à 90 % en poids, plus spécialement de 75 ± 10 % en poids, la proportion des autres comonomères de formule II est de 0 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 25 % en poids, plus spécialement de 18 ± 5 % en poids, par rapport au copolymère P.

On peut trouver en tant que comonomères d'autres composés de formule III, par exemple l'acrylate ou le méthacrylate d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle, les éthers alkyliques correspondants, en particulier les éthers méthyliques et éthyliques, en proportions de 0 à 25 % en poids, de préférence en proportions de 5 à 20 % en poids, par rapport au copolymère P.

Finalement, on peut encore trouver dans le copolymère un ou plusieurs comonomères de formule IV, en particulier l'acrylonitrile, le styrène et/ou ses dérivés alkylés

comme l'alpha-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, de l'anhydride maléique, en proportions de 0 à 25 % en poids, la proportion des monomères individuels de formule IV étant en général de 2 à 15 % en poids.

5 Toutefois, les copolymères P peuvent également être constitués en proportions prépondérantes de monomères de formule II autres que le MMA, et par exemple le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle entre autres.

10 La résine acrylique formant la matière à mouler peut également consister en un mélange du copolymère P avec d'autres poly(méth)acrylates, par exemple avec les polymères préparés par polymérisation ou copolymérisation des monomères de formules II à IV (à des proportions correspondant à celles du copolymère P sans monomères de formule I), la teneur des
15 monomères de formule I dans la matière à mouler totale à partir de laquelle on forme la couche protectrice ne tombant pas en général au-dessous de 0,1 % en poids et de préférence au-dessous de 3 % en poids.

20 Habituellement, les poids moléculaires des résines acryliques, spécialement des copolymères P, se situent dans l'intervalle de 10.000 à 500.000, de préférence de 120.000 à 220.000. La masse spécifique est de 1,3 à 2,3.

25 Parmi les supports à protéger contre la lumière ultra-violette, on citera, en relation avec les résines acryliques en couche protectrice, les polycarbonates en particulier.

30 On désigne sous le nom de polycarbonates, selon l'habitude, les produits de condensation de l'acide carbonique avec des diols, en particulier avec des hydroxy diphényl-alcanes de poids moléculaire supérieur à 12.000 environ. On mentionnera spécialement les polymères dérivés du (4,4'-dihydroxydiphényl)-2,2-propane et de ses propres dérivés substitués dans le noyau par des halogènes ou des groupes alkyle (cf. brevet des Etats-Unis n° 3.582.398 et R. Vieweg
35 et L.Goerden, Kunststoff-Handbuch, volume VIII, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1972).

 On décrira maintenant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Pour préparer les matières à mouler thermoplastiques, spécialement les copolymères P, on peut exploiter toutes les techniques de polymérisation connues pour la préparation des matières à mouler classiques. Il s'agit surtout de la polymérisation en masse discontinue et continue (Winnacker-Küchler : Chemische Technologie, volume 6, Organische Technologie II, page 414, Carl Hanser, 1982) et de la polymérisation en suspension (Schildknecht/Skeist "Polymerization Processes") (volume 29 de High Polymers, Wiley-Interscience 1977, page 133).

On utilise comme inducteurs des composés azoïques (dont le prototype est l'azoisobutyronitrile AIBN) ou des peroxydes organiques tels que des peroxydes de diaryle ou des peresters (prototypes : peroxyde de dibenzoyle, peroxyde de dilauroyle) (on apprécie moins les peroxydicarbonates en raison de leur réactivité à l'égard des mercaptans ou thioéthers utilisés comme régulateurs). La nature et la quantité de l'inducteur utilisé dépendent essentiellement de la nature de la technique de polymérisation choisie. La dose est habituellement de 0,01 à 1 % du poids des monomères totaux. Pour le réglage du poids moléculaire, on utilise surtout, pour les matières à mouler en PMMA, des mercaptans, par exemple des alkylmercaptans, ou des esters de l'acide thio-glycolique ou de l'acide mercaptopropionique et d'alcools mono- ou poly-fonctionnels, en quantités de 0,1 à 1 %, et en général de 0,2 à 0,5 % en poids. On utilise comme lubrifiants ou agents de démoulage les alcools, esters ou acides carboxyliques à longue chaîne de type habituel, par exemple l'alcool stéarique ou l'acide stéarique. Pour ce qui concerne les autres additifs éventuels tels que les anti-oxydants, les agents ignifigeants, etc., les matières à mouler en PMMA ne posent pas de limitation particulière.

On décrira maintenant le procédé plus en détails en référence à une polymérisation en masse effectuée en discontinu :

On dissout avantageusement les additifs dans le mélange des monomères et on introduit la solution dans un sachet en feuille (tel que décrit dans le brevet belge

n° 695.342) et on polymérise au bain-marie à 50°C environ en 22 heures environ. Pour augmenter le taux de conversion final, on poursuit avantageusement la polymérisation à une température encore plus élevée (environ 110°C) par exemple à l'étuve, pendant 10 heures environ.

Le polymère peut ensuite être broyé de la manière habituelle puis dégazé, par exemple dans une extrudeuse.

La préparation d'objets moulés à plusieurs couches en résines synthétiques par co-extrusion peut être réalisée selon les techniques antérieures (brevet britannique n° 2.028.228, J.E. Johnson dans "Kunststoffberater", loc. cit., D. Djordjevic dans "Die Neue Verpackung", 7/78, pages 1041-1046). On utilise par exemple des filières à plusieurs substances du type habituel (cf. "Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe", W. Michaeli, Hanser Verlag 1979). Les matières à mouler thermoplastiques utilisées comme matières premières sont mises en oeuvre à la forme et dans une qualité appropriées à l'extrusion, par exemple à l'état de granulés ou de poudre. La couche de matière thermoplastique à appliquer a en général, en tant que couche protectrice, une épaisseur de 10 à 100 microns, de préférence de 15 à 25 microns. Pour préparer des plaques revêtues à double et triple nervures, on se sert également de la technique d'extrusion mise au point à cet effet.

Les avantages atteints dans l'invention sont les suivants :

en utilisant les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette sous la forme de monomères polymérisables, on peut éviter les inconvénients rencontrés habituellement à l'utilisation d'absorbants de lumière ultra-violette. Toute évaporation aux transformations et sous les influences climatiques est exclue. On évite également les problèmes rencontrés habituellement à la co-extrusion de plaques revêtues à double et triple nervures, tels que des formations de précipités de l'absorbant de lumière ultra-violette sur le calibre, qui affectent ensuite la qualité de surface des plaques, provoquent une érosion de la surface des plaques, etc.

L'utilisation par exemple des monomères de formule I, contre toute attente, ne pose pas de problème habituellement à la co-extrusion des matières à mouler en contenant, c'est-à-dire qu'on ne rencontre ni problème de compatibilité ni problème d'homogénéité. Les propriétés d'adhérence qui, habituellement, sont affectées à la suite d'une migration des constituants dans la surface limite entre le support et le revêtement, restent bonnes pendant des durées illimitées. On n'observe pas non plus d'effets plastifiants gênants. Finalement, les qualités optiques et mécaniques de la matière revêtue ne sont pas affectées non plus. Même lors d'une exposition prolongée aux influences climatiques, la surface externe demeure non corrodée. On signalera également la résistance à l'influence des solvants. Un autre avantage réside dans les facilités de manipulation et la bonne miscibilité des monomères de formule I dans les monomères de formules II ou III et IV et le cas échéant dans des prépolymères de ces monomères.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemples

1. Préparation des copolymères P1 selon l'invention

On polymérise au bain-marie à 50°C, en 22 heures, 72 parties de méthacrylate de méthyle, 18 parties de méthacrylate de butyle et 10 parties de 1-méthacrylate de 2-(alpha-cyano-bêta,bêta-diphénylacryloyloxy)-éthyle (= monomère IA) après addition de 0,36 partie de dodécylmercaptan et 0,2 partie de peroxyde de dilauroyle. Après la polymérisation finale (10 heures à 110°C), on obtient une matière transparente, légèrement colorée en jaune, dont la viscosité réduite η_{sp} est de 65 ml/g (20°C, CHCl₃). [La mesure de la viscosité réduite η_{sp}/c a été en général effectuée à 20°C dans le chloroforme /ml/g]. Pour ce qui concerne la méthode de mesure, on pourra consulter Zeitschrift f. Elektrochemie 1937, page 479].

On peut préparer de manière analogue les copolymères identifiés dans le tableau I ci-après dans lequel les monomères contenant dans la molécule des constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette (composés de formule I) ont été désignés par des abréviations dont les significations sont les suivantes :

- Monomère IA : 1-méthacrylate de 2-(alpha-cyano-bêta, bêta-diphénylacryloyloxy)-éthyle,
- IB : 2-(2'-hydroxy-3'-méthacrylamidométhyl-5'-octylphényl)-benzotriazole,
- IC : 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxy)-propoxybenzophénone,
- ID : 2-(alpha-cyano-bêta, bêta-diphénylacryloyloxy)-éthyl-1-méthacrylamide,
- IE : 2-hydroxy-4-méthacryloyloxybenzophénone,
- IF : 2-hydroxy-4-acryloyloxyéthoxybenzophénone,
- IG : N-(4-méthacryloylphénol)-N'-(2-éthylphényl)-diamide de l'acide oxalique (produit du commerce Sanduvor UV 3525679 (R) de la Firme Sandoz converti avec un anhydride acide de méthacryle,
- IH : 4-éthyl-alpha-cyano-bêta-phénylcinnamate de vinyle,
- IJ : 2-(2-hydroxy-5-vinylphényl)-2-benzotriazole,
- IK : 5-méthacroyloxyméthyl-salicylate de phényle,
- IL : p-acrylamino benzoate d'éthyle,
- IM : méthylacrylate de 6,8-diméthyl-4-oxo-5-chromannyle.

- TABLEAU I -
 Copolymère P
 Composition en les composés de formule II à IV
 (parties)

N°	Composé de formule I	Composé de formule II	Composé de formule III	Composé de formule IV	n spec/c = (mL/g) (20°C ; CHCl ₃)
P 2	méthacrylate de méthyle	[74], méthacrylate de butyle	[18]	IB [8]	62
P 3	"	[73], " "	[20]	IC [7]	93
P 4	"	[67], " "	[18], acrylate de méthyle	IB [8]	93
P 5	"	[70], acrylate de méthyle	[22]	IB [8]	138
P 6	"	[69], " "	[20]	IE [12]	111
P 7	"	[72], acrylate d'éthyle	[18]	IA [10]	120
P 8	"	[72], " "	[18]	IF [10]	141
P 9	"	[72,5], acrylate de butyle	[17,5]	IA [10]	153
P 10	"	[77], " "	[13]	IA [10]	110
P 11	"	[72], " "	[20]	IB [8]	137
P 12	"	[77], " "	[15]	IB [8]	98
P 13	"	[85], méthacrylate de 2-éthylhexyle	[7]	IG [8]	137
P 14	"	[73], méthacrylate de phényléthyle	[7]	IH [10]	97
P 15	"	[82], méthacrylate d'hydroxypropyle	[8]	IE [10]	89
P 16	"	[76], méthacrylate d'éthoxyéthyle	[15]	IP [9]	98
P 17	"	[76], acrylonitrile	[13]	IG [11]	98
P 18	méthacrylate d'éthyle	[65], anhydride maléique	[9], styrène	IJ [13]	74
P 19	"	[90], " "		IA [10]	132
P 20	"	[92], " "		IB [8]	120
P 21	méthacrylate d'isobutyle	[92], " "		IA [8]	136
P 22	méthacrylate de méthyle	[70] acrylate de butyle	[18]	IK [12]	77
P 23	"	[73] acrylate de décyle	[21]	IL [6]	72
P 24	"	[72] hexylacrylate 2-éthyle	[20]	IM [8]	68

Le polymère est avantageusement broyé sur un broyeur à tiges ou à marteaux et peut être dégazé dans une extrudeuse sous vide (à environ 220-240°C).

Exemple 2

5 Préparation de panneaux de polycarbonate (PC) à
bonne transparence et bonne résistance aux influences clima-
tiques, revêtus du copolymère P1 à base de PMMA.

10 La bonne résistance aux influences climatiques est
obtenue conformément à l'invention par application en revête-
ment d'une pellicule mince du copolymère P1 contenant en tant
que constituant protégeant contre la lumière ultra-violette,
en proportion de 10 % en poids (par rapport à la résine de
PMMA thermoplastique), le monomère IA à l'état polymérisé. Si
15 l'on veut conserver pratiquement les propriétés de ténacité
des panneaux de PC, la couche de PMMA ne doit pas avoir une
épaisseur supérieure à 30 microns ; on la règle de préférence
à 20 microns.

20 On refoule une pièce continue transparente de PC de
400 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur d'une filière à co-
extrusion (filière à trois couches, cf. par exemple les
filières à plusieurs couches dans "Extrusionswerkzeuge für
Kunststoffe", W. Michaeli, Hanser Verlag 1979) à une tempé-
rature de 270°C à l'entrée de la filière, à la vitesse de
0,4 m/mn en la revêtant simultanément dans la filière par le
25 copolymère P1. Pour le réglage de la répartition en épaisseur
de la couche de PMMA, on se sert, conformément à la technique
habituelle, d'un limiteur de niveau réglable dans la filière.

L'extrudeuse à PMMA est alimentée avec des granulés
du copolymère P1.

30 Exemple 3

Fabrication de plaques revêtues à doubles ou
triples nervures.

35 On désigne sous le nom de plaques à doubles ou
triples nervures (plaques à profilés à chambres creuses) selon
l'usage industriel, des plaques profilées dans lesquelles
deux surfaces planes et éventuellement une couche intermé-
diaire sont maintenues à distance uniforme entre elles par des
nervures disposées régulièrement (cf. demande de brevet de

la RFA DOS 1.609.777).

On refoule une plaque transparente à doubles nervures de 1.200 mm de largeur et 10 mm d'épaisseur d'une filière à co-extrusion (filière à trois couches, cf. les 5 filières à plusieurs couches dans "Extrusionsdüsen für Kunststoffe, loc. cit.) à une température de 270°C à l'entrée de la filière et on la revêt simultanément du copolymère P1 sur une surface extérieure. L'épaisseur de couche est de 25 microns. La vitesse de la pièce continue est de 0,8 m/mn. 10 Après sortie de la filière, la pièce est refroidie dans un calibreur sous vide (température du calibreur : 70°C) au-dessous de sa température de transition vitreuse.

Il n'y a pas de dépôt sur les surfaces du calibreur. La qualité de surface est la même que celle d'une 15 plaque de polycarbonate à doubles nervures sans revêtement. On peut préparer de la même manière des plaques à triples nervures.

- REVENDICATIONS -

1. Procédé de préparation d'objets moulés à plusieurs couches en résines synthétiques par co-extrusion de matières à mouler thermoplastiques, dans lequel une au moins des couches doit être protégée contre la lumière ultra-violette et une au
5 moins des couches contient des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette, caractérisé en ce qu'une au moins des couches est extrudée à partir d'une matière à mouler thermoplastique consistant en totalité ou en proportions prépondérantes en un copolymère de monomères contenant dans la molécule des
10 constituants qui protègent contre la lumière ultra-violette, avec d'autres monomères connus en soi (= copolymère P).

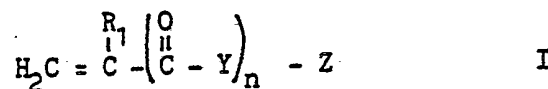
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche contenant des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette est extrudée en couche extérieure et
15 est contiguë à la couche à protéger contre la lumière ultra-violette.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche à protéger contre la lumière ultra-violette consiste en polycarbonate.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le copolymère de monomères contenant dans la molécule des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette (monomères protégeant contre la lumière ultra-violette) et d'autres monomères connus en soi (copolymère P)
25 est une résine acrylique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les monomères protégeant contre la lumière ultra-violette ont une absorption non inférieure à 10 % de la lumière incidente dans l'intervalle des longueurs d'ondes de 250 à 350 nm, à une concentration de 0,002 % dans le chloroforme et à une épaisseur de couche d de 5 mm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les monomères contenant des constituants protégeant contre la lumière ultra-violette sont des composés insaturés aptes à la polymérisation radicalaire et répondant à la formule I



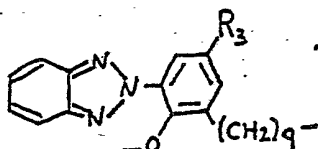
15

dans laquelle R_1 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, Y représente l'oxygène ou un reste $-\text{NR}_2$ dans lequel R_2 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6, et n est égal à 0 ou 1, et Z représente

20

a) un reste ou dérivé de 2-hydroxyphényl-benzotriazole de formule

25



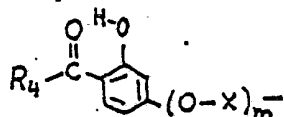
30

dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C12 et q est égal à 0 ou représente un nombre de 1 à 4, Z pouvant être relié par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène ou par l'intermédiaire de $-(\text{CH}_2)_q-$ ou directement sur le noyau phényle, la position restant libre dans chaque cas étant occupée par l'hydrogène, la molécule pouvant encore le cas

35

échéant porter des halogènes substituants, et le reste de benzotriazole pouvant être substitué par un groupe alkyle en C1-C4 ou par des halogènes,

b) un reste de 2-hydroxybenzo- ou -acétophénone

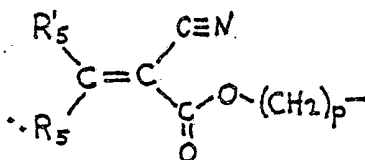


5

dans lequel m est égal à 0 ou 1 et X représente un reste alkylène en C1-C4 éventuellement substitué par des groupes hydroxy, et R₄ représente un groupe phényle ou méthyle éventuellement substitué,

10

c) un reste cyano-bêta,bêta-diphényle

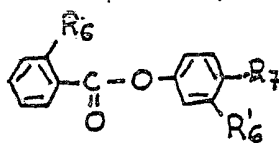


15

dans lequel p est un nombre de 1 à 4 et R₅ et R'₅ représentent un reste phényle éventuellement substitué par un reste alkyle en C1-C4,

20

d) un ester d'acide benzoïque contenant des groupes OH

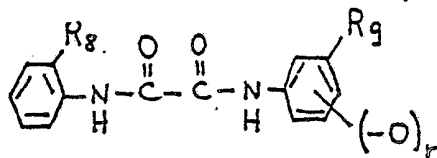


25

dans lequel l'un des deux symboles R₆ ou R'₆ représente un groupe hydroxy et l'autre l'hydrogène, et R₇ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C10, la liaison pouvant être

30 réalisée par une quelconque position libre et non substituée du noyau phényle,

e) un oxalanilide

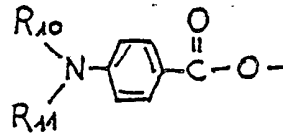


35

dans lequel R_8 et R_9 représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C1-C8 et r est égal à 0 ou 1, Z pouvant être relié par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène ou directement sur l'un des noyaux phényle, l'autre position encore libre étant occupée par l'hydrogène,

f) des dérivés d'acides ou esters p-aminobenzoïques

10

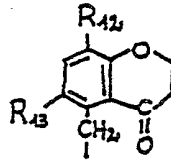


dans lesquels R_{10} et R_{11} représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C1-C6,

15

g) des composés 6,8-dialkyl-4-oxo-5-chromanyliques

20



dans lesquels R_{12} et R_{13} représentent des groupes alkyle en C1-C4, étant spécifié que le reste Z ne peut être relié par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène lui appartenant lorsque n est égal à 1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les monomères protégeant contre la lumière ultra-violette sont contenus en proportions de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 12 % en poids, par rapport à la matière à mouler à partir de laquelle on extrude la couche contenant les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette.

8. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche contenant les constituants protégeant contre la lumière ultra-violette a une épaisseur de 10 à 100 microns, de préférence de 15 à 25 microns.