

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 894 178**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 12336**

⑤1 Int Cl⁸ : B 32 B 27/08 (2006.01), B 32 B 21/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.12.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.06.07 Bulletin 07/23.

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 :

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

⑦2 Inventeur(s) : BONNET ANTHONY, LAFFARGUE JOHANN, RIVAS NADINE, TRIBALLIER KARINE, DUC SANDRINE, MATHIEU CYRILLE et GODEFROY FREDERIC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 **FILM MULTICOUCHE PROTECTEUR.**

⑤7 L'invention est relative à un film multicouche coextrudé comprenant dans l'ordre:

- une couche de surface (I) comprenant comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA;
- une couche intermédiaire (II) comprenant comme constituants principaux de 0 à 60 parties d'un PVDF, de 40 à 100 parties d'un PMMA, de 0 à 25 parties d'un élastomère acrylique et de 0 à 10 parts d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties;
- une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel.

FR 2 894 178 - A1



L'invention est relative à un film multicouche à base de PMMA et de PVDF qui sert à protéger des substrats. L'invention est relative aussi à un panneau constitué d'une ou plusieurs
5 couche(s) de matériau (ligno)cellulosique recouvert par le film multicouche. Ce type de panneau est largement utilisé dans la vie courante, notamment dans le revêtement extérieur des façades. Il s'agit généralement d'un panneau sandwich.

10 Le film multicouche permet de protéger le panneau des intempéries et des rayonnements UV. Afin d'assurer une protection optimale, il est nécessaire que le film adhère parfaitement sur le panneau et que l'adhérence se maintienne dans le temps. De plus, dans le cas où le panneau est au
15 contact d'une atmosphère humide (pluie, brouillard salin, ...), il est nécessaire que le contact avec l'humidité n'entraîne pas de blanchiment du film. Il ne pas y avoir non plus de décollement dans les conditions du test qui consiste à plonger une plaque recouverte du film dans de l'eau bouillante pendant
20 2 heures.

La demanderesse a mis au point un film multicouche qui présente une excellente adhérence sur de nombreux substrats, notamment sur les panneaux précités et notamment dans les
25 conditions du test décrit plus haut. De plus, dans le cas où le film est mis au contact d'une atmosphère humide, le film, selon l'une des variantes de l'invention ne présente aucun blanchiment.

L'art antérieur

La demande européenne **EP 1405872 A1** décrit un film multicouche à base de PVDF et de PMMA pour recouvrir des objets en matériau thermodur. La couche adhésive du film en contact avec l'objet à recouvrir comprend un PMMA fonctionnel.

Les demandes **EP 1382640 A1** et **EP 1566408 A1** décrivent un film multicouche pour lequel la composition adhésive en contact avec l'objet à recouvrir comprend un mélange de PVDF et de PMMA. Le PMMA peut être fonctionnel.

La demande européenne **EP 1199157 A1** décrit un panneau stratifié revêtu d'un film acrylique transparent/translucide multicouche sur au moins l'une de ses faces.

La demande européenne **EP 1388414 A1** décrit un panneau stratifié revêtu d'un film bicouche PMMA/PVDF ou monocouche à base d'un mélange PMMA/PVDF.

La demande **US 2003/0180564 A1** décrit un film multicouche qui peut servir à protéger un plastique, un métal ou le bois. Le film multicouche comprend dans l'ordre une couche de PMMA, une couche décorative et une couche de PVDF. Il n'est pas fait mention d'une couche de PMMA fonctionnel.

Brève description de l'invention

L'invention est relative à un film multicouche coextrudé comprenant dans l'ordre :

- une couche de surface (I) comprenant comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA ;
- une couche intermédiaire (II) comprenant comme constituants principaux de 0 à 60 parties d'un PVDF, de 40 à 100 parties d'un PMMA, de 0 à 25 parties d'un

élastomère acrylique et de 0 à 10 parts d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties ;

- une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel.

5

De préférence, la couche de surface (I) comprend comme constituants principaux de 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement de 50 à 0 parties de PMMA, le total faisant 100 parties.

10

Selon une variante, la couche de surface (I) se présente sous forme de deux couches superposées :

- une couche (Ia) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties d'un PVDF pour respectivement 25 à 0 parties d'un PMMA ;

15

- une couche (Ib) comprenant comme constituants principaux 50 à 90 parties d'un PVDF pour respectivement 50 à 10 parties d'un PMMA.

La couche (Ib) est la couche en contact avec la couche intermédiaire (II).

20

De préférence, la couche intermédiaire (II) comprend de préférence de 25 à 45 parties de PVDF, de 55 à 75 parties de PMMA comprenant en poids de 90 à 50% de MMA pour respectivement de 10 à 50% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties.

25

L'invention est relative à l'utilisation du film multicouche pour protéger un substrat, notamment un matériau (ligno)cellulosique. Elle est aussi relative à un panneau comprenant au moins un matériau (ligno)cellulosique recouvert par le film multicouche, la couche adhésive (III) étant du

30

côté du panneau. De préférence une couche de colle est disposée entre le panneau et le film multicouche.

Description détaillée de l'invention

5 Définitions préliminaires

(Méth)acrylate désigne à la fois un acrylate et un méthacrylate. Acide (méth)acrylique désigne à la fois l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

10 (Ligno)cellulosique désigne à la fois cellulosique et lignocellulosique.

On désigne par PVDF un homopolymère du VDF (fluorure de vinylidène, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) ou un copolymère du VDF comprenant de
15 préférence au moins 50% en poids de VDF et d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF.

De préférence, le PVDF comprend en poids au moins 75%, de préférence au moins 85% de VDF.

20

Avantageusement, le comonomère est fluoré, il peut être choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE);
25 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).

30

De préférence le comonomère éventuel est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE). De façon toute préférée, il s'agit de l'HFP.

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

5 En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

10

On désigne par PMMA un homopolymère du méthacrylate de méthyle (MMA) ou un copolymère comprenant en poids au moins 50% en poids de MMA et au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA.

15

De préférence, le PMMA comprend en poids au moins 70% de MMA.

A titre d'exemple de comonomère, on peut citer par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, plus particulièrement ceux dont le
20 groupe alkyle contient de 2 à 4 atomes de carbone, l'acrylonitrile, les monomères vinyl aromatiques tels que le styrène. Des exemples de (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4^{ème} édition dans le Vol. 1, pages 292-293 et dans le Vol. 16 pages
25 475-478. Avantageusement, le PMMA peut contenir 0 à 30% en poids et de préférence 5 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle en C2-C4, de préférence l'acrylate de méthyle et/ou l'acrylate d'éthyle.

30

On désigne par PMMA fonctionnel, un PMMA qui comprend des fonctions acide, sel d'acide, chlorure d'acide, époxyde, alcool ou anhydride. Ces fonctions peuvent être introduites par greffage ou par copolymérisation d'au moins un monomère

porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, chlorure d'acide, époxyde, alcool ou anhydride.

Le PMMA fonctionnel peut comprendre en poids de 0,5 à 15%,
5 avantageusement de 1 à 10%, de préférence de 2 à 10% d'au moins un monomère porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, chlorure d'acide, époxyde, alcool ou anhydride. La copolymérisation peut être conduite selon un procédé masse, en solution dans un solvant, en émulsion ou bien en suspension.
10 Le greffage est conduit en solution dans un solvant ou bien à l'état fondu dans un outil de mélange adapté, comme par exemple une extrudeuse.

A titre d'exemple de monomère porteur d'une fonction époxyde,
15 on peut citer l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle. Le méthacrylate de glycidyle est un monomère préféré car il copolymérise efficacement avec le MMA.

20 A titre d'exemple de monomère porteur d'une fonction acide, on peut citer l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide vinyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide 1-allyloxy-2-hydroxypropane sulfonique, l'acide alkyl allyl sulfosuccinique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique,
25 l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléïque. De préférence, il s'agit de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique car ces deux monomères copolymérisent très bien avec le MMA. L'acide méthacrylique est tout particulièrement préféré lorsque la copolymérisation
30 est conduite en milieu dispersé aqueux, car l'acide acrylique a tendance à rester en grande partie solubilisé dans l'eau ce qui n'est pas le cas avec l'acide méthacrylique.

A titre d'exemple de monomère porteur d'une fonction anhydride, on peut citer l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique. La fonction anhydride peut être aussi introduite par réaction de deux fonctions
5 acide voisines.

Pour l'obtention d'un PMMA fonctionnel porteur de groupements anhydride glutarique, on peut utiliser l'une des méthodes décrites dans les documents **EP 0318197 B1, Japanese Kokai**
10 **60/231756, Japanese Kokai 61/254608** ou Japanese Kokai **61/43604, GB 1437176, US 4789709**. Selon la méthode décrite dans **EP 0318197**, on fait réagir un PMMA avec une amine secondaire. La réaction est conduite à une température supérieure à 150°C, de préférence entre 200 et 280°C,
15 éventuellement en présence d'une pression réduite inférieure à 1 bar et éventuellement en présence d'un catalyseur acide ou basique. Cette réaction peut être réalisée dans une extrudeuse présentant un puits de dégazage ou bien dans un dévolatiliseur.

20

On utilise de préférence un PMMA fonctionnel obtenu par la copolymérisation du MMA, de l'acide (méth)acrylique et éventuellement d'un 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA. Le 3^{ème} comonomère est choisi dans la liste des comonomères du
25 PMMA définis plus haut. Deux fonctions acide (méth)acrylique voisines peuvent se déshydrater pour former une fonction anhydride. La déshydratation peut par exemple s'opérer dans les étapes de dévolatilisation et/ou d'extrusion qui suivent l'étape de copolymérisation. Ce PMMA fonctionnel comprend en
30 poids :

- de 65 à 99,5% de MMA,
- de 0,5 à 15% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride issu de l'acide (méth)acrylique,

- de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

Avantageusement, il comprend en poids :

- de 70 à 99% de MMA,
- 5
- de 1 à 10% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride issu de l'acide (méth)acrylique,
 - de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

De préférence, il comprend en poids :

- 10
- de 70 à 98% de MMA,
 - de 2 à 10% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride issu de l'acide (méth)acrylique,
 - de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

- 15
- Le MVI (melt volume index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) du PMMA peut être compris entre 2 et 15 cm³/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg.

- 20
- Un exemple de PMMA fonctionnel est le grade ALTUGLAS[®] HT121 commercialisé par ALTUGLAS INTERNATIONAL. Ce produit renferme environ 4,5% en poids d'acide méthacrylique ou d'anhydride issu de l'acide méthacrylique. Il présente un melt-index de 2 g/10 min (230°C, 3,8 kg).

- 25
- On désigne par élastomère acrylique**, un élastomère à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les (méth)acrylates d'alkyle et les particules multicouches de type core-shell (noyau-écorce).

- 30
- S'agissant des particules de type core-shell, celles-ci se présentent sous la forme de fines particules multicouches ayant au moins une couche élastomérique (c'est-à-dire « molle ») et au moins une couche thermoplastique (c'est-à-

dire « dure »), la taille des particules est en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm.

5 A titre d'exemple de couche élastomérique, 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
10 le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (méth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de couche élastomérique 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
15 un autre (méth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique. Le (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène.

20

La couche thermoplastique peut être un homopolymère du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou un copolymère comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi
25 les autres monomères précédents, un autre (méth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile.

Chacune des couches peut être réticulée en tout ou partie. Il suffit d'ajouter au moins un monomère au moins difonctionnel
30 au cours de la préparation de la couche, ce monomère pouvant être choisi 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 exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène,

l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler en introduisant un monomère fonctionnel insaturé tel qu'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, un acide carboxylique insaturé ou un époxyde insaturé. On peut
5 citer à titre d'exemple l'anhydride maléique, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

A titre d'exemple de particules multicouches de type core-shell, on peut citer celles appelées mou/dur ayant une couche
10 intérieure (noyau) élastomérique et une couche extérieure (écorce) thermoplastique. Il existe aussi des particules ayant deux couches thermoplastiques, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Avantageusement le noyau représente, en poids, 70 à 90% de la particule et l'écorce 30 à 10%. A titre
15 d'exemple de particules mou/dur, on peut citer celles constituées : (i) de 75 à 80 parties d'un noyau comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène
20 et l'autre extérieure en PMMA. A titre d'autre exemple de particules mou/dur, on peut citer celles ayant un noyau en poly(acrylate de butyle) ou en copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et une écorce en PMMA. On peut citer aussi celles constituées dans l'ordre : (i) d'un noyau
25 mou (40% en poids) obtenu en polymérisant 99 parts d'acrylate de butyle et 1 part de méthacrylate d'allyle, (ii) d'une écorce dure (60% en poids) obtenue en polymérisant 95 parts de MMA, 5 parts d'acrylate de butyle en présence de 0,002 parts de n-dodécyle mercaptan. La demande européenne **EP**
30 **1061100 A1** décrit de telles particules.

Il existe aussi d'autres types de particules de type core-shell appelées dur/mou/dur ayant dans l'ordre un noyau thermoplastique, une couche intermédiaire élastomérique et une

écorce dure. La demande **US 2004/0030046 A1** décrit des exemples de telles particules. On peut citer par exemple celles constituées dans l'ordre : (i) d'un noyau mou en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (ii) d'une
5 couche intermédiaire en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène, (iii) d'une écorce dur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle. On peut citer aussi celles constituées dans l'ordre : (i) d'un noyau dur (23% en poids) obtenu en polymérisant 92,7 parts de MMA,
10 10 parts d'acrylate d'éthyle, 0,3 part de méthacrylate d'allyle, (ii) d'une couche intermédiaire molle (47% en poids) obtenue en polymérisant 81,7 parts d'acrylate de butyle, 17 parts de styrène et 1,3 parts de méthacrylate d'allyle, (iii) d'une écorce dure (30% en poids) obtenue en polymérisant 96
15 parts de MMA et 4 parts d'acrylate d'éthyle.

Il existe encore d'autres types de particules de type core-shell appelées dur/mou/mi dur. Par rapport aux précédentes, la différence vient de l'écorce extérieure "mi dur" qui est
20 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
25 copolymère. On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre : (i) d'un noyau en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle, (ii) d'une couche intermédiaire en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène, (iii) d'une 1^{ère} écorce en copolymère du méthacrylate
30 de méthyle, de l'acrylate de butyle et du styrène, (iv) d'une 2^{nde} écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

- En choisissant les proportions d'élastomère acrylique il faut tenir compte de celui qui peut être déjà contenu dans le PMMA. En effet il existe des qualités commerciales de PMMA dites "qualité choc" qui contiennent des modifiants choc acryliques le plus souvent de type cœur écorce. Ces modifiants choc acryliques peuvent aussi être présents dans le PMMA parce qu'ils ont été introduits au cours de sa polymérisation ou préparés simultanément au cours de sa polymérisation.
- 10 Des exemples de copolymère ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : **US 4180494, US 3808180, US 4096202, US 4260693, US 3287443, US 3657391, US 4299928, US 3985704, US 5773520.**
- 15 Les particules de type core-shell utilisables sont par exemple : le DURASTRENGTH® D320 de la société ARKEMA ; l'IRH 70 de la société MITSUBISHI (bicouche mou/dur avec un cœur mou en copolymère butadiène-acrylate de butyle et une écorce dure en PMMA) ; le KM-355 de la société ROHM and HAAS.
- 20 **S'agissant de la couche de surface (I),** celle-ci comprend comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA.
- 25 De préférence, la couche de surface (I) comprend comme constituants principaux de 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement de 50 à 0 parties de PMMA, le total faisant 100 parties.
- 30 Avantagement, la couche à base de surface (I) comprend comme constituants principaux de 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement de 30 à 0 parties de PMMA et de préférence de 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA, le total faisant 100 parties.

Selon une variante, la couche de surface (I) se présente sous forme de deux couches superposées :

- une couche (Ia) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA ;
- une couche (Ib) comprenant comme constituants principaux 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA.

10 La couche (Ib) est la couche en contact avec la couche intermédiaire (II) et la couche (Ia) est la couche « extérieure » c'est-à-dire que le film multicouche comprend dans l'ordre la couche (Ia) / la couche (Ib) / la couche intermédiaire (II) / la couche adhésive (III).

15

S'agissant de la couche intermédiaire (II), celle-ci comprend comme constituants principaux de 0 à 60 parties de PVDF, de 40 à 100 parties de PMMA, de 0 à 25 parties d'élastomère acrylique et de 0 à 10 parts d'absorbeur UV, le total faisant 20 100 parties.

Avantageusement, elle comprend de 20 à 60 parties de PVDF, de 40 à 60 parties de PMMA, de 0 à 25 parties d'élastomère acrylique, de 0 à 10 parts d'absorbeur UV, le total faisant 25 100 parties.

Avantageusement, elle comprend de 30 à 50 parties de PVDF, de 40 à 60 parties de PMMA, de 0 à 20 parties d'un élastomère acrylique, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total 30 faisant 100 parties.

Afin de garantir que le film ne blanchisse pas, même dans les conditions du test à l'eau bouillante, la couche intermédiaire ne contient aucun élastomère acrylique. Elle comprend de 20 à

50 parties de PVDF, de 50 à 80 parties d'un PMMA comprenant en poids de 90 à 50% de MMA pour respectivement de 10 à 50% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant
5 100 parties.

Encore plus préférentiellement, elle comprend en poids de 25 à 45 parties de PVDF, de 55 à 75 parties de PMMA comprenant en poids de 90 à 50% de MMA pour respectivement de 10 à 50% d'un
10 (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties.

De préférence, le PMMA comprend en poids de 85 à 70% de MMA
15 pour respectivement de 15 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

De préférence, le PMMA comprend en poids de 80 à 70% de MMA pour respectivement de 20 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle,
20 l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone. On utilise avantageusement comme (méth)acrylate d'alkyle l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

S'agissant de la couche adhésive (III), celle-ci comprend
25 comme constituant principal un PMMA fonctionnel. De préférence, il s'agit du PMMA fonctionnel obtenu par la copolymérisation du MMA, de l'acide (méth)acrylique et éventuellement d'un 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

30 La couche adhésive (III) comprend en poids plus de 60%, avantageusement plus de 80%, de préférence plus de 90%, encore plus préférentiellement plus de 95% de PMMA fonctionnel. De préférence, la couche adhésive (III) ne comprend pas de polymère fluoré.

Le PMMA fonctionnel permet d'obtenir une bonne adhésion sur de nombreux substrats. L'adhésion est renforcée dès que le PMMA fonctionnel présente une teneur en poids en monomère porteur de fonction supérieure à 0,5%, avantageusement supérieure à 1%, de préférence supérieure à 2%.

S'agissant de l'absorbeur UV, celui-ci est connu en lui-même. On trouvera une liste d'absorbeurs UV dans le document **US 5256472**. On utilise avantageusement les benzotriazoles et les benzophénones. A titre d'exemple on peut utiliser le TINUVIN® 213 ou le TINUVIN® 109 et de façon préférable le TINUVIN® 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

S'agissant du film multicouche, celui-ci peut être préparé par coextrusion. La technique de coextrusion s'appuie sur l'utilisation d'autant d'extrudeuses qu'il y a de couches à extruder (pour plus de détails, on pourra se reporter à l'ouvrage *Principles of Polymer Processing* de Z.Tadmor, édition Wiley, 1979). Le film présente les propriétés mécaniques suffisantes pour permettre sa manipulation, sa mise en œuvre et son utilisation.

L'épaisseur de la couche de surface (I) est avantageusement comprise entre 1 et 100 μm , de préférence entre 2 et 40 μm . L'épaisseur de la couche intermédiaire (II) est avantageusement comprise entre 1 et 100 μm , de préférence entre 10 et 60 μm . L'épaisseur de la couche adhésive (III) est avantageusement comprise entre 1 et 100 μm , de préférence entre 2 et 40 μm .

Utilisation du film multicouche

Le film multicouche de l'invention peut être utilisé pour protéger un substrat qui peut être de nature organique ou minérale.

5

Le substrat peut être :

- un polymère chloré tel que le PVC, le PVC plastifié, le PVC expansé, le PE chloré ;
- un polymère contenant du styrène tel que l'ABS, le SAN, le PS ;
- un polyester saturé (PET, PBT, ...) ou une résine polyester insaturée (type SMC) ;
- une résine thermodurcissable telle qu'une résine époxy, phénolique ou mélaminique ;
- un copolymère de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate de vinyle (EMA, EVA) fonctionnalisé ou non ;
- un polyamide ou un copolyamide, un polyesteramide ou un polyurethane thermoplastique (TPU) ;
- un EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique) ;
- un métal notamment l'aluminium, l'acier ou des mélanges de métaux ;
- un PMMA ;
- le verre.

25

Le film multicouche présente de l'intérêt dans le cas où on veut recouvrir des substrats difficiles (pour l'adhésion) que sont le verre ou le métal.

30

Le substrat peut être aussi un matériau (ligno)cellulosique tel que le bois, le carton ou le papier. De préférence, pour renforcer l'adhésion du film, le matériau (ligno)cellulosique est recouvert d'une colle thermodurcissable, de préférence une

colle phénolique, par exemple une résine phénol-formol, ou mélaminique. Sans être tenue par une quelconque explication scientifique, la Demanderesse estime qu'il est probable que l'adhésion soit renforcée parce qu'il y aurait des interactions physiques et/ou chimiques entre les fonctions du PMMA fonctionnel et celles de la colle thermodurcissable.

L'invention est aussi relative au substrat recouvert par le film multicouche, la couche adhésive (III) étant du côté du substrat. De préférence, une couche de colle est disposée entre le substrat et la couche adhésive (III). On a donc une structure multicouche comprenant dans l'ordre le substrat / éventuellement une couche de colle / la couche adhésive (III) / la couche intermédiaire (II) / la couche de surface (I).

Dans le cas où le substrat est un matériau (ligno)cellulosique, la colle est avantageusement une colle thermodurcissable, notamment une colle phénolique.

S'agissant du panneau, celui-ci comprend au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique. Le panneau peut avoir une forme parallélipidique. Cependant l'invention n'est pas limitée uniquement aux panneaux de forme parallélipidique mais peut s'appliquer à d'autres formes. Ainsi, par exemple le panneau peut présenter une forme en coin.

Le matériau (ligno)cellulosique peut être :

- le bois ;
- le papier, de préférence le papier kraft ;
- le bois aggloméré.

Il peut s'agir d'un panneau comprenant une seule couche comme un panneau de bois massif ou un panneau de bois aggloméré. Un

panneau de bois aggloméré est constitué de particules de bois (sous différentes formes : sciure, copeaux, fibres,...) traitées avec au moins une résine thermodurcissable et soumises à une pression et une température élevées. Il peut s'agir aussi d'un
5 panneau comprenant plusieurs couches identiques ou différentes, de matériau(x) (ligno)cellulosique(s). On parle souvent dans ce cas de panneau sandwich.

Le panneau peut aussi comprendre au moins une couche en une
10 matière élastomérique ou en une mousse dont la fonction est d'améliorer l'isolation phonique du panneau. Il peut comprendre aussi au moins une couche de contrebalancement dont la fonction est de stabiliser mécaniquement le panneau pour éviter le flambage ou la déformation du panneau.

15 Pour favoriser l'adhésion entre les couches, celles-ci sont imprégnées d'une colle, c'est-à-dire qu'une couche intermédiaire d'une colle, généralement de fine épaisseur, est disposée entre les couches qui doivent adhérer. Une couche de
20 colle peut aussi être disposée sur au moins une des faces du panneau pour renforcer l'adhésion du film. De préférence, la colle est une colle thermodurcissable, par exemple du type phénolique ou mélaminique.

25 Des exemples de panneaux sandwich sont donnés dans les demandes **EP 1388414 A1**, **EP 1199157 A1** ou **GB 2307882 A**. Ainsi l'exemple 1 de la demande **EP 1199157 A1** décrit un panneau comprenant dans l'ordre :

- 30 - une couche en papier Kraft phénolique de grammage 180/290 g/m² ;
- une couche de colle ;
- une couche de bois ;

- une couche décorative composée d'un film de cellulose teinté et un film de cellulose imprégné de mélamine et ayant une charge de silice.

5 Un autre exemple de panneau sandwich comprend dans l'ordre une couche de papier, une couche de bois et éventuellement une couche décorative ou bien une couche de papier et une couche décorative. Un autre exemple de panneau sandwich comprend dans l'ordre éventuellement une couche décorative, une couche de
10 bois, une couche de papier, une couche de bois et éventuellement une couche décorative. Un autre exemple de panneau sandwich comprend dans l'ordre une couche décorative, une couche de bois et une couche décorative. Le film multicouche est appliqué sur la couche de bois ou sur la
15 couche décorative

Une couche de papier peut être aussi remplacée par un empilement de plusieurs couches de papier. De préférence, le papier utilisé est le papier kraft.

20

La couche décorative peut être unicolore ou avoir un motif imprimé. Il peut s'agir d'un ou plusieurs film(s) de cellulose ou de papier imprimé. Il peut s'agir aussi d'une couche de colle thermodurcissable chargée en pigments.

25

L'adhésion entre les couches est assurée par une couche de colle. De préférence, la colle est une colle thermodurcissable du type phénolique ou mélaminique.

30 On pourra encore donner des exemples de panneaux sandwich qui sont commercialisés. Le panneau BAQ+® de la société PRODEMA est décrit sur le site internet de cette société comme étant un panneau de haute densité constitué d'une âme en fibres de cellulose imprégnées de résines phénoliques thermodurcissables

et d'une couche de bois naturel. Le panneau MAD[®] de PRODEMA est décrit comme étant un panneau composé d'une âme en contreplaqué bois imprégné de résines phénoliques thermosensibles et d'une couche de bois naturel. Le panneau
5 PARKLEX[®] 1000 de la société GUREA est décrit sur le site internet de cette société comme étant un panneau stratifié en bois à haute densité constitué à l'intérieur par des fibres de bois ou de papier traitées avec des résines phénoliques thermosensibles et très fortement pressées à des
10 températures élevées et d'une couche de bois naturel. Le film multicouche est appliqué contre la couche de bois.

Le panneau est par exemple utilisé dans le revêtement de façades extérieures ou intérieures ou bien la réalisation de
15 planchers.

Le panneau est protégé sur au moins l'une de ses faces par le film multicouche de l'invention qui assure une protection contre :

- 20
- les rayons UV ;
 - les produits chimiques ;
 - les agents atmosphériques (humidité, brouillard salin,...) ;
 - les champignons et moisissures ;
- 25
- les graffitis ;
 - le feu.

Le film assure une stabilité de couleur et d'aspect dans le temps. Le film peut être appliqué sur le panneau par
30 compression à chaud. La compression se fait sous une pression comprise généralement entre 2 et 30 MPa et à chaud à une température comprise généralement entre 100 et 160°C.

L'invention est aussi relative à un panneau comprenant au moins un matériau (ligno)cellulosique recouvert par le film multicouche, la couche adhésive (III) étant du côté du panneau. De préférence, une couche de colle, de préférence
5 thermodurcissable, est disposée entre le panneau et le film multicouche, c'est-à-dire que l'on a dans l'ordre le panneau, éventuellement une couche de colle, de préférence thermodurcissable, la couche adhésive (III), la couche intermédiaire (II), la couche de surface (I).

10

EXEMPLES**produits utilisés**

ALTUGLAS® BS8 : PMMA de la société ALTUGLAS INTERNATIONAL de MVI 4,5 cm³/10 min (230°C, 3,8 kg) sous forme de perles
15 contenant comme comonomère, l'acrylate de méthyle, à hauteur de 6% en poids. Ce PMMA ne contient pas de modifiant choc.

ALTUGLAS® PRD 510 A : le PMMA PRD 510 A est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle (25% en poids).
20 Son MFI est de 5 g/10 minutes à 230°C sous 3,8 kg.

ALTUGLAS® V825T : PMMA homopolymère de la société ALTUGLAS INTERNATIONAL de melt-flow 5,5 g/10 min (230°C, 3,8 kg) sous forme de granulés. Ce PMMA n'est pas un PMMA fonctionnel.

25

ALTUGLAS® HT121 : commercialisé par ALTUGLAS INTERNATIONAL. Ce produit renferme environ 4,5% en poids d'acide méthacrylique ou d'anhydride issu de l'acide méthacrylique. Il présente un melt-index de 2 g/10 min (230°C, 3,8 kg).

30

TINUVIN® 234 : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole de la société CIBA SPECIALITY CHEMICALS.

KYNAR® 740 : PVDF homopolymère de la société ARKEMA de MFI 13 g/10 minutes sous 12,5 kg à 230°C.

Exemple 1 (selon l'invention)

- 5 Sur une extrudeuse Kieffel, on prépare un film à 3 couches avec de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle les couches suivantes :
- une couche de PMMA ALTUGLAS® HT121 de 10 µm d'épaisseur,
 - une couche de 40 µm d'un mélange contenant en poids 40,2% de KYNAR® 740, 57% d'un PMMA ALTUGLAS® PRD 510 A et 2,8% de TINUVIN® 234 puis
 - une couche d'un mélange contenant en poids 80% de KYNAR® 740 et 20% de PMMA ALTUGLAS® BS8 de 10 µm d'épaisseur.
- 15 Le film obtenu est très transparent et présente une excellente tenue au vieillissement extérieur ainsi qu'une excellente résistance chimique. Ce film est placé au fond d'un moule. Sur le film du côté du PMMA ALTUGLAS® HT121, on dépose 2 couches de papier Kraft enduites de résine phénolique de couleur du type
- 20 TPS de la société COVERIGHT, ces couches sont posées sur une lame de bois de 200 µm d'épaisseur préalablement enduite de résine phénolique déposée au pinceau, elle-même déposée sur 30 feuilles de papiers Kraft. Après cuisson et réaction de la résine phénolique (30 minutes à 150°C), l'objet formé se
- 25 présente sous la forme d'une plaque épaisse d'environ 8 mm présentant un aspect de type bois.

Le film tricouche présente une excellente adhésion juste après la cuisson, il n'est pas possible de peler ce film de la

30 surface de la résine phénolique réticulée. Cette plaque est découpée sur ses quatre bords afin d'avoir des côtés de plaque parfaitement rectilignes et des dimensions de 5 cm x 5 cm. Cette plaque est ensuite introduite dans un bain d'eau

bouillante pendant 2 heures. Après ce traitement, on ne constate aucun blanchiment ni aucun décollement.

5 Exemple 2 (comparatif)

Sur extrudeuse Kieffel, une structure 3 couches est préparée avec de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle les couches suivantes :

- une couche de PMMA ALTUGLAS® V825T de 10 µm d'épaisseur,
- 10 • une couche de 40 µm d'un mélange contenant 40,2% de KYNAR 740 de la société ARKEMA, 57% d'un PMMA ALTUGLAS® PRD 510 A et 2,8% de TINUVIN® 234 puis
- une couche d'un mélange de KYNAR® 740 (80%) et de PMMA ALTUGLAS® BS8 (20%) de 10 µm d'épaisseur.

15

Le film obtenu est très transparent et présente une excellente tenue au vieillissement extérieur ainsi qu'une excellente résistance chimique. Ce film est placé au fond d'un moule. Sur le film du côté du PMMA ALTUGLAS® V825 T, on dépose 2 couches
20 de papier Kraft enduites de résine phénolique de couleur du type TPS de la société COVERIGHT, ces couches sont posées sur une lame de bois de 200 µm d'épaisseur préalablement enduite de résine phénolique déposée au pinceau, elle-même déposée sur
25 30 feuilles de papier Kraft. Après cuisson et réaction de la résine phénolique (30 minutes à 150°C) l'objet formé se présente sous la forme d'une plaque épaisse d'environ 8 mm présentant un aspect de type bois. Le film tricouche présente une bonne adhésion juste après cuisson, il n'est pas possible de peler ce film de la surface de la résine phénolique
30 réticulée. Cette plaque est découpée sur ses quatre bords afin d'avoir des côtés de plaque parfaitement rectilignes et des dimensions de 5 cm x 5 cm. Cette plaque est ensuite introduite dans un bain d'eau bouillante pendant 2 heures,

après ce traitement l'aspect de la plaque est inspecté. On constate un blanchiment ainsi qu'un décollement des bords du film.

Revendications

1. Film multicouche coextrudé comprenant dans l'ordre :
 - une couche de surface (I) comprenant comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA ;
 - une couche intermédiaire (II) comprenant comme constituants principaux de 0 à 60 parties d'un PVDF, de 40 à 100 parties d'un PMMA, de 0 à 25 parties d'un élastomère acrylique et de 0 à 10 parts d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties ;
 - une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel.

2. Film multicouche selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche de surface (I) comprend comme constituants principaux de 50 à 100 parties d'un PVDF pour respectivement de 50 à 0 parties de PMMA, le total faisant 100 parties.

3. Film multicouche selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la couche de surface (I) comprend comme constituants principaux de 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement de 30 à 0 parties de PMMA et de préférence de 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA, le total faisant 100 parties.

4. Film multicouche selon la revendication 1 caractérisé en ce que la couche de surface (I) se présente sous forme de deux couches superposées :
 - une couche (Ia) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA ;
 - une couche (Ib) en contact avec la couche intermédiaire (II) comprenant comme constituants principaux 50 à 90

parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA.

5. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la couche intermédiaire (II) comprend comme constituants principaux de 0 à 60 parties de PVDF, de 40 à 100 parties de PMMA, de 0 à 25 parties d'élastomère acrylique, de 0 à 10 parts d'absorbeur UV, le total faisant 100 parties.
- 10 6. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la couche intermédiaire (II) comprend comme constituants principaux de 20 à 60 parties de PVDF, de 40 à 60 parties de PMMA, de 0 à 25 parties d'élastomère acrylique, de 0 à 10 parts d'absorbeur UV, le total faisant 100 parties.
- 15 7. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la couche intermédiaire (II) comprend comme constituants principaux de 30 à 50 parties de PVDF, de 40 à 60 parties de PMMA, de 0 à 20 parties d'élastomère acrylique, de 0 à 5 parties d'absorbeur UV, le total faisant 100 parties.
- 20 8. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la couche intermédiaire (II) comprend de 20 à 50 parties de PVDF, de 50 à 80 parties d'un PMMA comprenant en poids de 90 à 50% de MMA pour respectivement de 10 à 50% d'un (méth)acrylate d'alkyle, 30 l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties.
9. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou selon la revendication 8 caractérisé

en ce que la couche intermédiaire (II) comprend de 25 à 45 parties de PVDF, de 55 à 75 parties de PMMA comprenant en poids de 90 à 50% de MMA pour respectivement de 10 à 50% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties.

10. Film multicouche selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que le PMMA comprend en poids de 85 à 70% de MMA pour respectivement de 15 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

11. Film multicouche selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que le PMMA comprend en poids de 80 à 70% de MMA pour respectivement de 20 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

12. Film multicouche selon l'une des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que le (méth)acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

13. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que la couche adhésive (III) comprend en poids plus de 60%, avantageusement plus de 80%, de préférence plus de 90%, encore plus préférentiellement plus de 95% d'un PMMA fonctionnel.

14. Film multicouche selon la revendication 13 caractérisé en ce que la couche adhésive (III) ne comprend pas de polymère fluoré.

15. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le PMMA fonctionnel comprend en poids de 0,5 à 15%, avantageusement de

1 à 10%, de préférence de 2 à 10% d'au moins un monomère porteur d'au moins une fonction acide, sel d'acide, chlorure d'acide, époxyde, alcool ou anhydride.

5 **16.** Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le PMMA fonctionnel comprend en poids :

- de 65 à 99,5% de MMA,
- de 0,5 à 15% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride
10 issu de l'acide (méth)acrylique,
- de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

17. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le PMMA
15 fonctionnel comprend en poids :

- comprend en poids :
- de 70 à 99% de MMA,
 - de 1 à 10% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride
issu de l'acide (méth)acrylique,
 - de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.
20

18. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 caractérisé en ce que le PMMA fonctionnel comprend en poids :

- 25 comprend en poids :
- de 70 à 98% de MMA,
 - de 2 à 10% d'acide (méth)acrylique et/ou de l'anhydride
issu de l'acide (méth)acrylique,
 - de 0 à 20% du 3^{ème} monomère copolymérisable avec le MMA.

30

19. Utilisation du film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 pour protéger un substrat.

20. Utilisation selon la revendication 19 caractérisée en ce que le substrat est un polymère chloré, un polymère contenant du styrène, un polyester saturé, une résine polyester insaturée, une résine époxy ou phénolique, un copolymère de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate de vinyle (EMA, EVA) fonctionnalisé ou non, un polyamide ou un copolyamide, un polyesteramide ou un polyuréthane thermoplastique (TPU), un EVOH, un PMMA, le verre ou un matériau (ligno)cellulosique tel que le bois, le carton ou le papier
- 10
21. Utilisation selon la revendication 20 caractérisée en ce que le matériau (ligno)cellulosique est recouvert d'une colle, de préférence thermodurcissable.
- 15
22. Utilisation d'un film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 pour recouvrir un panneau comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique.
- 20
23. Substrat tel que défini à la revendication 20 recouvert par le film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, la couche adhésive (III) étant du côté du substrat.
- 25
24. Substrat selon la revendication 23 caractérisé en ce que le substrat est un matériau (ligno)cellulosique.
- 30
25. Substrat selon la revendication 23 ou 24 caractérisé en ce qu'une couche de colle est disposée entre le substrat et la couche adhésive (III).
26. Substrat selon la revendication 25 caractérisé en ce que la colle est une colle thermodurcissable.

27. Panneau comprenant au moins un matériau (ligno)cellulosique recouvert par un film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, la couche adhésive (III) étant du côté du panneau.

5

28. Panneau selon la revendication 27 caractérisé en ce qu'une couche de colle est disposée entre le panneau et le film multicouche.

10 **29.** Panneau selon la revendication 28 caractérisé en ce que la colle est une colle thermodurcissable.

15



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 673826
FR 0512336

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	US 5 132 164 A (MORIYA ET AL) 21 juillet 1992 (1992-07-21) * colonne 2, ligne 47-61 * * colonne 3, ligne 36-59 * * colonne 4, ligne 19,20 * * colonne 4, ligne 33-43 * * exemple 1 * * revendication 1 * * revendication 2 *	1-29	B32B27/08 B32B21/08
X	EP 0 419 166 A (VEDRIL S.P.A; ELF ATOCHEM ITALIA S.R.L) 27 mars 1991 (1991-03-27) * page 2, ligne 28-44 * * exemple 1 * * revendication 1 * * revendication 2 *	1-18	
X	EP 0 343 491 A (RENOLIT-WERKE GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG; RENOLIT-WERKE GES) 29 novembre 1989 (1989-11-29) * page 3, ligne 4-33 * * page 2, ligne 41,42 * * page 4, ligne 14-50 * * revendication 1 *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B32B B65D
X	EP 0 618 390 A (HUELS AKTIENGESELLSCHAFT) 5 octobre 1994 (1994-10-05) * page 2, ligne 21-33 *	1	
D,X	EP 1 382 640 A (ATOFINA) 21 janvier 2004 (2004-01-21) * alinéas [0012] - [0021] *	1	
D,X	EP 1 405 872 A (ATOFINA) 7 avril 2004 (2004-04-07) * alinéas [0009] - [0031] * * alinéa [0040] *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juin 2006		Schweissguth, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
A : arrière-plan technologique		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
O : divulgation non-écrite		D : cité dans la demande	
P : document intercalaire		L : cité pour d'autres raisons	
		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0512336 FA 673826**

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 08-06-2006

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
US 5132164 A	21-07-1992	JP 2151436 A	11-06-1990
		JP 2739976 B2	15-04-1998
EP 0419166 A	27-03-1991	DE 69027270 D1	11-07-1996
		DE 69027270 T2	31-10-1996
		DK 419166 T3	24-06-1996
		IT 1232671 B	02-03-1992
		US 5180634 A	19-01-1993
EP 0343491 A	29-11-1989	DE 3817479 A1	30-11-1989
		ES 2041886 T3	01-12-1993
EP 0618390 A	05-10-1994	BR 9400382 A	22-11-1994
		CA 2114484 A1	03-10-1994
		DE 4310884 A1	06-10-1994
		ES 2110127 T3	01-02-1998
		JP 2525554 B2	21-08-1996
		JP 6305095 A	01-11-1994
		US 5500263 A	19-03-1996
EP 1382640 A	21-01-2004	AU 2003213505 A1	05-02-2004
		BR 0302451 A	08-09-2004
		CA 2435315 A1	17-01-2004
		CN 1475525 A	18-02-2004
		FR 2842530 A1	23-01-2004
		JP 2004051994 A	19-02-2004
		MX PA03006349 A	03-12-2004
		PL 361299 A1	26-01-2004
		RU 2003122283 A	10-01-2005
		SG 108928 A1	28-02-2005
		US 2004086721 A1	06-05-2004
EP 1405872 A	07-04-2004	CA 2443593 A1	03-04-2004
		CN 1496818 A	19-05-2004
		JP 3727633 B2	14-12-2005
		JP 2004143456 A	20-05-2004
		JP 2005330492 A	02-12-2005