

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juin 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2007/066042 A2

- (51) Classification internationale des brevets : Non classée
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2006/051291
- (22) Date de dépôt international : 6 décembre 2006 (06.12.2006)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0512336 6 décembre 2005 (06.12.2005) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 4-8 Cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNET, Anthony [FR/FR]; 14, Rue Du Mont Rôti, F-27170 Beaumont Le Roger (FR). LAFFARGUE, Johann [FR/FR]; 11 Résidence du Cours, F-27300 Bernay (FR). RIVAS, Nadine [FR/FR]; 409, Rue des Fusillés, F-76500 La Londe (FR). TRIBALLIER, Karine [FR/FR]; 3 Chemin Le Hérisson, F-27800 Bosrobert (FR). DUC, Sandrine [FR/FR]; 25, Rue Lemercier, F-75017 Paris (FR). MATHIEU, Cyrille [FR/FR]; Résidence Le Marquisat, 10 Rue Marquis, F-76100 Rouen (FR). GODEFROY, Frédéric [FR/FR]; 1105 Route Du Halage, F-76480 Mesnil sous Jumieges (FR).
- (74) Mandataire : SENNINGER, Thierry; ARKEMA FRANCE, Dpt Propriété Industrielle, 4-8 Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**  
— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)
- Publiée :**  
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: (LIGNO)CELLULOSE MATERIAL BOARD COATED WITH A PMMA AND PVDF-BASED FILM

(54) Titre : PANNEAU EN MATERIAU (LIGNO)CELLULOSIQUE RECOUVERT D'UN FILM MULTICOUCHE A BASE DE PMMA ET DE PVDF

(57) Abstract: The invention relates to the use of a coextruded multilayer film for protecting a (ligno)cellulose material, wherein said multilayer film consists of the following arranged to each other layers: a surface layer (I) comprising PVDF and possibly PMMA in the form of the main components, an intermediate layer (II) comprising in the form of main components 0-60 PVDF parts, 40-100 PMMA parts, 0-25 acrylic elastomer parts and 0-10 UV absorber parts, the totality thereof being equal to 100 parts, and an adhesive layer (III), which comprises a functional PMMA in the form of the main component and is arranged on the side of the (ligno)cellulose material.

(57) Abrégé : L'invention est relative à l'utilisation d'un film multicouche coextrudé pour protéger un matériau (ligno)cellulosique, le film multicouche comprenant dans l'ordre disposées l'une contre l'autre: • 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, la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique.

WO 2007/066042 A2

**Panneau en matériau (ligno)cellulosique recouvert d'un film  
multicouche à base de PMMA et de PVDF**

L'invention est relative à l'utilisation d'un film multicouche  
5 à base de PMMA et de PVDF pour protéger un matériau  
(ligno)cellulosique ou un panneau en matériau  
(ligno)cellulosique. L'invention est aussi relative à ce  
panneau. Ce type de panneau est largement utilisé dans la vie  
courante, notamment dans le revêtement extérieur des façades.  
10 Il s'agit généralement d'un panneau sandwich.

**[Le problème technique]**

Les panneaux en matériau (ligno)cellulosique type panneau  
sandwich, sont des panneaux utilisés dans le revêtement de  
15 façades extérieures ou intérieures ou bien dans la réalisation  
de planchers. Afin d'assurer une stabilité de couleur et  
d'aspect, il est nécessaire de protéger ces panneaux contre  
les rayons UV, les produits chimiques, les rayures, les agents  
atmosphériques (humidité, brouillard salin,...), les champignons  
20 et moisissures ou encore les graffitis. Il est connu  
d'utiliser un film plastique venant recouvrir et protéger  
l'une des faces du panneau.

Afin d'assurer une protection optimale, il est nécessaire que  
25 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 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 doit  
30 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 2 heures.

La demanderesse a mis au point un film multicouche qui adhère parfaitement sur le panneau sans blanchir au contact de l'humidité et qui assure une telle protection.

#### 5 [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.

10

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.

15

La demande européenne **EP 1199157 A1** décrit un panneau stratifié revêtu d'un film de nature acrylique transparent/translucide multicouche sur au moins l'une de ses faces. Il n'est pas fait mention du film de l'invention ni encore moins de PMMA fonctionnel.

20

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. Il n'est pas fait mention du film de l'invention ni encore moins de PMMA fonctionnel.

25

Le brevet américain **US 5232164** décrit un film multicouche comprenant une couche de surface et une couche venant en contact avec le substrat à base d'un PMMA qui peut être fonctionnel.

30

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]**

5 L'invention est relative à l'utilisation d'un film multicouche coextrudé pour protéger un matériau (ligno)cellulosique, le film multicouche comprenant dans l'ordre disposées l'une contre l'autre :

- 10 • 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
  - 15 UV, le total faisant 100 parties ;
  - une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel,
- la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique.

20

L'invention est aussi relative à l'utilisation du film multicouche pour protéger un panneau comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique, le film s'appliquant sur au moins l'une des deux faces externes du panneau

25 constituée d'un matériau (ligno)cellulosique, la couche adhésive (III) étant disposée du côté d'au moins une desdites faces externes du panneau.

30

L'invention est aussi relative à une structure multicouche comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique et le film multicouche disposé contre cette couche, la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique. L'invention est relative aussi à un panneau comprenant au moins une couche d'un

matériau (ligno)cellulosique dont au moins l'une des deux faces externes du panneau constituée d'un matériau (ligno)cellulosique est protégée par le film multicouche, la couche adhésive (III) étant disposée du côté d'au moins une  
5 desdites faces externes du panneau.

La demande française antérieure **FR 05.12336** dont la priorité est revendiquée est incorporée ici toute entière par référence.

10

### **[Description détaillée de l'invention]**

#### **Définitions préliminaires**

(Méth)acrylate désigne à la fois un acrylate et un méthacrylate. Acide (méth)acrylique désigne à la fois l'acide  
15 acrylique et l'acide méthacrylique. (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  
20 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.

25 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); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers  
30 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).

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.

5

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

10

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

20

A titre d'exemple de comonomère, on peut citer par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, plus particulièrement ceux dont le groupe alkyle contient de 2 à 4 atomes de carbone, l'acrylonitrile, les monomères vinyliques aromatiques tels que le styrène. Des exemples de (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4<sup>ème</sup> édition dans le Vol. 1, pages 292-293 et dans le Vol. 16 pages 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 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence l'acrylate de méthyle et/ou l'acrylate d'éthyle.

25

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.

5

Le PMMA fonctionnel peut comprendre 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. La copolymérisation peut être conduite selon un procédé masse, en solution dans un solvant, en émulsion ou bien en suspension. 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.

10

A titre d'exemple de monomère porteur d'une fonction époxyde, 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, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique. 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 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.

25

30

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  
5 peut être aussi introduite par réaction de deux fonctions acide voisines.

Pour l'obtention d'un PMMA fonctionnel porteur de groupements anhydride glutarique, on peut utiliser l'une des méthodes  
10 décrites dans les documents **EP 0318197 B1, Japanese Kokai 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  
15 supérieure à 150°C, de préférence entre 200 et 280°C, 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 munie d'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<sup>ème</sup> monomère copolymérisable avec le MMA. Le 3<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> monomère copolymérisable avec le MMA.

Avantageusement, il 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,
- 5 • de 0 à 20% du 3<sup>ème</sup> monomère copolymérisable avec le MMA.

De préférence, il comprend en poids :

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

Le MVI (melt volume index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) du PMMA peut être compris entre 2 et 15 cm<sup>3</sup>/10

15 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg.

Un exemple de PMMA fonctionnel est le grade ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121 commercialisé par ALTUGLAS INTERNATIONAL. Ce produit renferme environ 4,5% en poids d'acide méthacrylique ou d'anhydride

20 issu de l'acide méthacrylique. Il présente un melt-index de 2 g/10 min (230°C, 3,8 kg).

**On désigne par élastomère acrylique,** un élastomère à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les

25 (méth)acrylates d'alkyle et les particules multicouches de type core-shell (noyau-écorce).

S'agissant des particules de type core-shell, celles-ci se présentent sous la forme de fines particules multicouches

30 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.

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 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 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.

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 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 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

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 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 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 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 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 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 dur 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 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 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 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 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 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<sup>ère</sup> écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle et du styrène, (iv) d'une 2<sup>nde</sup> 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 être présents dans le PMMA parce qu'ils ont été introduits au cours de sa polymérisation ou préparés simultanément au cours de sa polymérisation.

5 Des exemples de particules 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** et **US 5773520**. Les particules de type core-shell utilisables sont par exemple l'IRH 70 de la  
10 société MITSUBISHI (bicouche mou/dur avec un cœur mou en copolymère butadiène-acrylate de butyle et une écorce dure en PMMA) ou le KM-355 de la société ROHM and HAAS.

**S'agissant du film multicouche**, celui-ci est un film  
15 multicouche coextrudé comprenant dans l'ordre disposées l'une contre l'autre :

- une couche de surface (I) comprenant comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA ;
- une couche intermédiaire (II) comprenant comme  
20 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  
25 principal un PMMA fonctionnel.

La fonction principale de la couche de surface (I) est de protéger le substrat. La fonction principale de la couche intermédiaire (II) est d'assurer une flexibilité au film (par  
30 ex. pendant sa fabrication et sa manipulation) et aussi lorsque la couche contient un absorbeur UV de renforcer la protection UV. La fonction principale de la couche adhésive (III) est d'assurer l'adhésion sur le substrat et d'éviter la délamination du film.

Le film multicouche 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, les nappes de matières fondues issues de chacune des extrudeuses étant ensuite réunies pour former le film multicouche (pour plus de détails, on pourra se reporter à l'ouvrage *Principles of Polymer Processing* de Z.Tadmor, édition Wiley, 1979). Les mélanges des ingrédients formant chacune des couches sont obtenus dans chacune des extrudeuses servant à la coextrusion ou bien préalablement dans des extrudeuses séparées. On peut utiliser comme dans les exemples la technique d'extrusion-soufflage (*blown-film*).

L'épaisseur de la couche de surface (I) est avantageusement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 2 et 40  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche intermédiaire (II) est avantageusement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 10 et 60  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de la couche adhésive (III) est avantageusement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 2 et 40  $\mu\text{m}$ . Le film avec les épaisseurs avantageuses décrites présente les propriétés mécaniques suffisantes pour permettre sa manipulation, sa mise en œuvre et son utilisation.

25

**S'agissant de la couche de surface (I)**, celle-ci comprend comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA. 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. Avantageusement, 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

30

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  
5 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  
10 50 à 90 parties de PVDF pour respectivement 50 à 10 parties de PMMA.

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

**S'agissant de la couche intermédiaire (II)**, celle-ci comprend comme constituants principaux de 0 à 60 parties de PVDF, de 40  
20 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 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  
25 total faisant 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 faisant 100 parties.

30 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 100 parties.

5 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 (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  
10 100 parties. De préférence, 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.

De préférence, le PMMA comprend en poids de 80 à 70% de MMA  
15 pour respectivement de 20 à 30% d'un (méth)acrylate d'alkyle, 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.

20 **S'agissant de la couche adhésive (III)**, celle-ci comprend 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<sup>ème</sup> monomère copolymérisable avec le MMA.

25

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  
30 polymère fluoré pour favoriser l'adhésion.

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.

5 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<sup>®</sup> 213 ou le TINUVIN<sup>®</sup> 109 et de façon préférable le TINUVIN<sup>®</sup> 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

10

**S'agissant du panneau**, celui-ci comprend au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique, qui peut être par exemple :

- le bois ;
- le papier, de préférence le papier Kraft ;
- 15 • le bois aggloméré.

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, par  
20 exemple une forme en coin. Le panneau trouve des applications par exemple dans le revêtement de façades extérieures ou intérieures ou bien la réalisation de planchers.

Il peut s'agir d'un panneau comprenant une seule couche comme  
25 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  
30 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 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 contre-balancement  
5 dont la fonction est de stabiliser mécaniquement le panneau pour éviter le flambage ou la déformation du panneau.

Pour favoriser l'adhésion entre les couches, on dispose entre celles-ci une couche intermédiaire d'une colle, généralement  
10 de fine épaisseur. La colle est souvent une colle thermodurcissable, par exemple du type phénolique ou mélaminique.

#### exemples de panneaux

15 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 :

- 20 - une couche en papier Kraft phénolique de grammage 180/290 g/m<sup>2</sup> ;
- 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  
25 ayant une charge de silice.

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  
30 décorative. Un autre exemple de panneau sandwich comprend dans l'ordre éventuellement une couche décorative, une couche de 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 couche décorative. La couche de papier peut être aussi remplacée par un empilement de plusieurs couches de papier. De  
5 préférence, le papier utilisé est le papier kraft. 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. L'adhésion entre les  
10 couches est assurée par une couche de colle. De préférence, la colle est une colle thermodurcissable du type phénolique ou mélaminique.

On pourra encore donner des exemples de panneaux sandwich qui  
15 sont commercialisés. Le panneau BAQ+<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> de PRODEMA est  
20 décrit comme étant un panneau composé d'une âme en contreplaqué bois imprégné de résines phénoliques thermodurcissables et d'une couche de bois naturel. Le panneau PARKLEX<sup>®</sup> 1000 de la société GUREA est décrit sur le site internet de cette société comme étant un panneau stratifié en  
25 bois à haute densité constitué à l'intérieur par des fibres de bois ou de papier traitées avec des résines phénoliques thermodurcies et très fortement pressées à des températures levées et d'une couche de bois naturel. Le film multicouche est appliqué contre la couche de bois.

30

#### **Utilisation du film multicouche**

Le film multicouche de l'invention est utilisé pour protéger un matériau (ligno)cellulosique tel que le bois, le carton ou le papier. La couche adhésive (III) est disposée du côté du

matériau (ligno)cellulosique. L'adhésion du film est renforcée si celui-ci vient en contact d'une colle thermodurcissable disposée à la surface ou dans la masse du matériau (ligno)cellulosique. On dispose entre le matériau (ligno)cellulosique et le film une colle thermodurcissable. La colle est disposée à la surface du matériau sous forme d'une couche ou bien sous forme de points de colle en plusieurs endroits du matériau. Le matériau (ligno)cellulosique est donc recouvert en tout ou partie de sa surface par la colle thermodurcissable. La colle peut être par exemple une colle phénolique, par exemple phénol-formol, ou mélaminique ou urée-formol. La colle peut aussi être présente dans la masse du matériau (ligno)cellulosique, comme par exemple dans le cas d'un panneau aggloméré.

15

L'invention est aussi relative à une structure multicouche comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique et le film de l'invention disposée contre cette couche, la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique. De façon plus particulière, le film peut s'appliquer sur un panneau dont l'une au moins des deux faces externes est constituée d'un matériau (ligno)cellulosique. La couche adhésive (III) est disposée du côté d'au moins une des deux faces externes en matériau (ligno)cellulosique. L'invention est aussi relative à un tel panneau.

20  
25

#### avantages procurés par le film multicouche

Le matériau (ligno)cellulosique est protégé par le film multicouche de l'invention. Celui-ci assure une protection contre les rayons UV, les produits chimiques, les rayures, les agents atmosphériques (humidité, brouillard salin,...), les champignons et moisissures ou encore les graffitis. Le film assure une stabilité de couleur et d'aspect dans le temps. Le

30

film peut être appliqué par compression à chaud. Le 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.

5

**[EXEMPLES]****produits utilisés**

**ALTUGLAS® BS8** : PMMA de la société ALTUGLAS INTERNATIONAL de MVI 4,5 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 3,8 kg) sous forme de perles  
10 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).  
15 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  
20 forme de granulés. Ce PMMA n'est pas un PMMA fonctionnel.

**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

**TINUVIN® 234** : absorbeur UV de type hydroxyphényl benzotriazole de la société CIBA SPECIALITY CHEMICALS.

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

**Exemple 1 (selon l'invention)**

Sur une extrudeuse Kieffel, on prépare un film à tricouche avec de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle les couches suivantes :

- 5       • une couche de PMMA ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121 de 10 µm d'épaisseur,
- une couche de 40 µm d'un mélange contenant en poids 40,2% de KYNAR<sup>®</sup> 740, 57% d'un PMMA ALTUGLAS<sup>®</sup> PRD 510 A et 2,8% de TINUVIN<sup>®</sup> 234 puis
- 10      • une couche d'un mélange contenant en poids 80% de KYNAR<sup>®</sup> 740 et 20% de PMMA ALTUGLAS<sup>®</sup> BS8 de 10 µm d'épaisseur.

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  
15 le film du côté du PMMA ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121, on dépose 2 couches 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  
20 feuilles de papiers 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.

25 Le film tricouche présente une excellente adhésion juste après la cuisson, il n'est pas possible de peler ce film de la 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.  
30 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.

**Exemple 2 (comparatif)**

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

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

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  
15 le film du côté du PMMA ALTUGLAS<sup>®</sup> V825 T, on dépose 2 couches 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  
20 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  
25 de peler ce film de la 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  
30 traitement l'aspect de la plaque est inspecté. On constate un blanchiment ainsi qu'un décollement des bords du film.

**REVENDICATIONS**

- 5 1. Utilisation d'un film multicouche coextrudé pour protéger un matériau (ligno)cellulosique, le film multicouche comprenant dans l'ordre disposées l'une contre l'autre :
- une couche de surface (I) comprenant comme constituants principaux un PVDF et éventuellement un PMMA ;
  - 10 • 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 ;
  - 15 • une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel,  
la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique.
- 20 2. Utilisation d'un film multicouche coextrudé pour protéger un panneau comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique, le film multicouche comprenant dans l'ordre disposées l'une contre l'autre :
- 25 • 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
  - 30 UV, le total faisant 100 parties ;
  - une couche adhésive (III) comprenant comme constituant principal un PMMA fonctionnel ;

et s'appliquant sur au moins l'une des deux faces externes du panneau constituée d'un matériau (ligno)cellulosique, la couche adhésive (III) étant disposée du côté d'au moins une desdites faces externes du panneau.

5

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le film vient en contact d'une colle thermodurcissable disposée à la surface ou dans la masse du matériau (ligno)cellulosique.

10

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée 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.

15

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée 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.

20

6. Utilisation selon la revendication 1 à 3 caractérisée en ce que la couche de surface (I) se présente sous forme de deux couches superposées :

25

- 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.

30

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée 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.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée 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.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée 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.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée 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, l'alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, de 0 à 5 parties d'un absorbeur UV, le total faisant 100 parties.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou selon la revendication 10 caractérisée 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.

5 **12.** Utilisation selon la revendication 10 ou 11 caractérisée 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.

10 **13.** Utilisation selon la revendication 10 ou 11 caractérisée 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.

15 **14.** Utilisation selon l'une des revendications 10 à 13 caractérisée en ce que le (méth)acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

20 **15.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisée 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.

25 **16.** Utilisation selon la revendication 15 caractérisée en ce que la couche adhésive (III) ne comprend pas de polymère fluoré.

30 **17.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisée 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.

18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisée en ce que le PMMA fonctionnel comprend en poids :

- de 65 à 99,5% de MMA,
- 5 • 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<sup>ème</sup> monomère copolymérisable avec le MMA.

19. Structure multicouche comprenant au moins une couche d'un  
10 matériau (ligno)cellulosique et le film tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18 disposé contre cette couche, la couche adhésive (III) étant disposée du côté du matériau (ligno)cellulosique.

15 20. Panneau comprenant au moins une couche d'un matériau (ligno)cellulosique dont au moins l'une des deux faces externes du panneau constituée d'un matériau (ligno)cellulosique est protégée par le film multicouche tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 18, la  
20 couche adhésive (III) étant disposée du côté d'au moins une desdites faces externes du panneau.