

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

(11) N° de publication : **2 636 005**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 11703**

(51) Int Cl⁸ : B 32 B 27/06, 27/18; B 29 D 7/00, 9/00
(B 29 K 69:00).

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 7 septembre 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 10 du 9 mars 1990.

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

(71) Demandeur(s) : *KAYSEBSBERG, SA. — FR.*

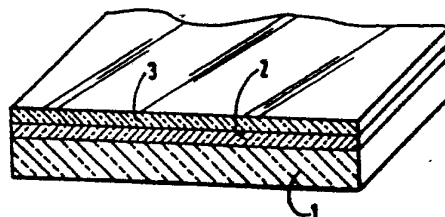
(72) Inventeur(s) : Robert Diemunsch ; Roland Zeller.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Anne-Marie Dorland, Kayserberg.

(54) Plaque multicouche à base de polycarbonate protégée contre le rayonnement UV.

(57) Plaque en matière plastique protégée contre le rayonne-
ment UV composée d'une couche de cœur 1 en polycarbonate
portant sur au moins une de ses faces une couche réservoir 2
à base de polycarbonate contenant entre 5 et 15 % en poids
d'un agent d'absorption du rayonnement ultraviolet, elle même
recouverte d'une couche externe 3 en résine synthétique
contenant un agent d'absorption du rayonnement ultraviolet,
caractérisée en ce que ledit agent d'absorption du rayonne-
ment ultraviolet de ladite couche externe 3 est peu volatil et y
est présent à une teneur supérieure à 2 % en poids.



FR 2 636 005 - A1

D

La présente invention se rapporte à une plaque multicouche en matière plastique protégée contre le rayonnement ultraviolet.

5 L'invention concerne plus particulièrement une plaque en matière plastique, composée d'une couche de coeur en polycarbonate comportant sur au moins une de ses faces une couche réservoir à base de polycarbonate contenant entre 5 et 15 % en poids d'un agent absorbant le rayonnement UV, elle-même recouverte d'une couche externe en résine
10 synthétique contenant un agent absorbant le rayonnement ultraviolet peu volatil.

De nombreux procédés de fabrication de plaques en matière plastique protégées contre le rayonnement UV ont été décrits dans l'art antérieur. L'EP-A-0110238, correspondant à l'US-A-4707393, décrit un procédé de
15 fabrication d'un panneau en résine synthétique alvéolaire multicouche par coextrusion à l'aide d'une filière multicouche composé d'une couche de coeur en polycarbonate alvéolaire portant sur au moins une de ses faces une couche d'absorption du rayonnement UV en résine synthétique contenant 2 à 15 % en poids d'un agent volatil absorbant le rayonnement
20 UV, elle même recouverte d'une couche externe contenant moins de 2 % en poids d'un agent volatil absorbant le rayonnement UV. Il est indiqué dans la description que la plupart des agents d'absorption du rayonnement UV utilisés habituellement sont volatils en ce sens qu'à une teneur de 0,5 % en poids, il se produit une sublimation perceptible à
25 260°C sous pression normale et une sublimation plus prononcée sous vide, accompagnée du dépôt de l'agent d'absorption des UV condensé sur les parties plus froides de l'installation (col. 3, l 32-37 de l'US-A-4707393).

De tels panneaux ne sont pas satisfaisants car on observe un
30 vieillissement de la couche externe au cours du temps se manifestant par un jaunissement et l'apparition de microfissures entraînant une baisse des propriétés optiques et mécaniques.

L'EP-A-0110221 décrit un panneau en matière plastique composé d'une couche de coeur en polycarbonate revêtue sur au moins une de ses faces
35 d'une couche de recouvrement en polycarbonate contenant au moins 2 % en poids, de préférence 5 à 15 % en poids, d'un agent d'absorption usuel du rayonnement UV.

Les agents d'absorption du rayonnement UV cités comme étant appropriés dans ce brevet sont les mêmes que ceux de l'EP-A-0110238 qui y sont qualifiés de volatils. Une extraction de ces agents d'absorption du rayonnement UV, qui sont présents en proportion importante dans la couche de recouvrement, se produit dans les conditions de mise en oeuvre du procédé et entraîne le problème crucial de l'encrassement de l'installation et en particulier des plateaux calibrants (plaques alvéolaires) ou des tambours de coulée (plaques pleines) et perturbe la marche de la ligne. Des dépôts et des rayures apparaissent à la surface de la plaque, ce qui constitue un défaut rédhibitoire.

L'EP-A-0247480 décrit du polycarbonate ramifié contenant une hydroxybenzotriazole de structure déterminée, connu d'après le DOS 1670951, lui conférant une protection contre le rayonnement UV. Cette demande décrit également l'emploi d'un tel polycarbonate pour la fabrication de panneaux multicouche en matière plastique par coextrusion, la couche de coeur support, composée de préférence de polycarbonate branché, étant recouverte sur au moins une de ses faces, d'une couche d'absorption du rayonnement UV à base de polycarbonate ramifié, contenant entre 1 % en poids et 15 % en poids, de préférence entre 5 % en poids et 15 % en poids, de l'absorbant du rayonnement UV concerné et ayant une épaisseur de 10 à 50 μm (p. 1, l. 15-27, p. 4, l. 20-21 et p. 8, l. 16-29). Cette couche d'absorption du rayonnement UV peut être recouverte d'une autre couche de recouvrement ayant une épaisseur de 10-30 μm et pratiquement exempte d'agents d'absorption du rayonnement UV (p. 8, l. 31-34).

Dans le mode de réalisation où un tel panneau ne comprend pas de couche de recouvrement, il verrait sa protection contre le rayonnement UV se dégrader au cours du temps du fait de la diminution de la concentration en agent anti UV au cours du vieillissement causée par une extraction due aux intempéries ou une dégradation par un processus photochimique. D'autre part, dans le mode de réalisation où ce panneau comprend une couche de recouvrement, qui ne contient pratiquement pas d'agent d'absorption des UV, le vieillissement de cette dernière au cours du temps ne pourrait être évité.

En outre, l'EP-A-247480 ne concerne que le polycarbonate ramifié ; il y est indiqué en effet, et cela est confirmé par l'exemple comparatif, que les hydroxybenzotriazoles (connus d'après le DOS 1670951) utilisés comme agents d'absorption du rayonnement UV n'apportent une amélioration par

rapport aux hydroxybenzotriazoles utilisés auparavant que pour le polycarbonate ramifié, et non pour le polycarbonate linéaire.

Un objet de la présente invention est de fournir une plaque multicouche en matière plastique avec une protection contre le rayonnement UV dont
5 la ou les faces externes sont protégées de façon durable contre le vieillissement.

Un objet de l'invention est encore de fournir une plaque multicouche protégée contre le rayonnement UV dont la fabrication par coextrusion ne provoque pas d'encrassement de l'installation, et notamment pas
10 d'encrassement des plaques de calibrage ou des tambours de coulée ni de dépôt ou de rayure sur les plaques.

Selon la présente invention, il est fourni une plaque, composée d'une couche de coeur (âme) en polycarbonate comportant sur au moins une de ses faces une couche réservoir à base de polycarbonate contenant entre 5
15 et 15 % en poids d'un agent d'absorption du rayonnement UV, elle même recouverte d'une couche externe en résine synthétique contenant au moins 2 % en poids, de préférence entre 3 et 15 % en poids, d'un agent d'absorption du rayonnement UV peu volatil, différent de celui contenu dans la couche réservoir.

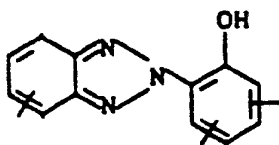
20 La Figure 1 annexée représente schématiquement une plaque selon l'invention, dans le mode de réalisation où la couche de coeur, en polycarbonate compact, n'est recouverte que sur une de ses faces des couches réservoir et externe.

La Figure 2 annexée représente schématiquement une plaque selon
25 l'invention, dans le mode de réalisation où la couche de coeur, en polycarbonate alvéolaire, n'est recouverte que sur une de ses faces des couches réservoir et externe.

La couche de coeur (1), constituant l'âme de la plaque est en polycarbonate alvéolaire, c'est-à-dire comportant des alvéoles (4) ou en
30 polycarbonate compact. La teneur en agent d'absorption du rayonnement UV de cette couche est faible.

La couche réservoir (2) qui recouvre la couche de coeur (1) sur au moins une de ses faces est à base de polycarbonate linéaire ou ramifié. Elle a une teneur en agent d'absorption du rayonnement UV élevée : de 2 % à
35 15 % en poids et plus généralement de 7 % à 12 % en poids. L'épaisseur de la couche réservoir est de 5 à 50 μm . Elle doit être suffisante pour absorber le rayonnement UV qui ne serait pas totalement filtré par la couche externe.

Les agents d'absorption du rayonnement UV contenus dans la couche réservoir sont destinés à assurer la protection de la plaque par suite de leur migration vers la surface. Ils compensent ainsi la baisse de l'efficacité des agents d'absorption du rayonnement UV de la couche externe du fait de leur extraction lors de l'exposition de la plaque aux intempéries ou de leur dégradation par un processus photochimique. Les agents d'absorption du rayonnement UV de la couche réservoir sont des produits usuels, par exemple des hydroxybenzotriazoles de formule :



parmi lesquels on peut citer le Tinuvin 350, le Cyasorb 5411 et le Tinuvin 234.

Ces produits peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

La couche externe (3) recouvrant la couche réservoir (2) est une résine synthétique par exemple à base de polycarbonate ramifié, de polycarbonate linéaire ou de polyarylate, par exemple de type ARDEL D 240. La couche externe assure la protection de la plaque contre le rayonnement UV. Son épaisseur est faible mais suffisante pour éviter la migration des agents d'absorption du rayonnement UV volatils contenus dans la couche réservoir jusqu'à la surface de la plaque. Une épaisseur de 5 à 50 μm est appropriée. La teneur en agent d'absorption du rayonnement UV de la couche externe doit être supérieure à 2 % en poids, et généralement comprise entre 2 et 15 % en poids.

Il faut comprendre que la limite supérieure de la concentration en agent d'absorption en rayonnement UV de la couche externe n'est pas critique et qu'elle est en pratique déterminée notamment par la solubilité dudit agent d'absorption du rayonnement UV dans la résine composant la couche externe et par des considérations économiques.

Les agents d'absorption du rayonnement UV utilisés pour la couche externe sont caractérisés par le fait qu'ils sont peu volatils.

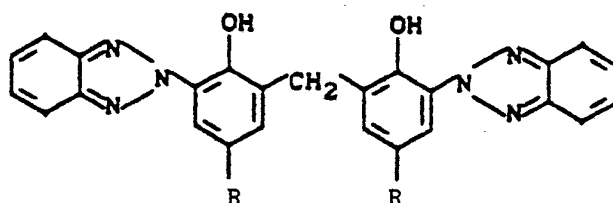
Les agents anti UV utilisés dans la couche externe doivent répondre aux critères suivants :

- efficacité moléculaire équivalente à celle des agents anti-UV couramment utilisés pour le polycarbonate,

- faible volatilité aux températures de mise en oeuvre du polycarbonate. Les agents anti UV utilisés dans la couche externe sont donc différents de ceux utilisés dans la couche réservoir.

La volatilité du produit anti UV peut être déterminée par une analyse thermogravimétrique effectuée sur l'agent anti UV pur avec une montée en température de 10°C/minute sous balayage d'argon. Le produit est considéré comme peu volatil si la température correspondant à une perte de poids de 1 % est supérieure à 300°C. De tels produits sont par exemple des benzotriazoles tels que décrits dans le DOS 1670951.

Parmi les anti UV utilisables selon la présente invention pour la couche externe on peut citer le LSBT 620 commercialisé par la Société ADEKA ARGUS et ayant la formule :



où R est le groupement

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

Ces produits peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

La présente invention répond donc aux objets sus-mentionnés et fournit des plaques multicouche en matière plastique avec une protection contre le rayonnement UV assurée par 2 agents anti UV différents. L'agent anti UV contenu dans la couche externe, peu volatil, évite le vieillissement de la surface de la plaque. L'agent anti UV contenu dans la couche réservoir est un produit couramment utilisé pour la stabilisation du polycarbonate. Du fait de sa migration vers la surface, il permet de compenser la perte par extraction ou photodégradation de l'agent anti UV contenu dans la couche externe. De ce fait la, ou les surfaces de la plaque sont protégées de façon durable contre le vieillissement.

La présente invention fournit également un procédé de fabrication des plaques revendiquées.

Selon l'invention, on effectue un procédé de coextrusion d'un flux en trois couches dans lequel ladite couche réservoir et ladite couche externe, chargées comme indiqué plus haut, en lesdits agents d'absorption du rayonnement UV, sont déposées simultanément sur ladite
5 couche de coeur au moyen d'un bloc de coextrusion, souvent désigné dans la technique sous l'appellation "feed-block".

Le procédé utilisé dans la présente invention consiste à rassembler les trois flux de matière dans le bloc de coextrusion, puis à conduire le courant unique jusqu'à la filière où il est réparti sur l'ensemble de la
10 laize.

La même structure de la plaque peut être obtenue en utilisant une filière multicouche.

Dans le cas d'une plaque alvéolaire, la matière est calibrée sous vide à l'aide d'un conformateur à la sortie de la filière. La présente
15 invention, prévoyant la présence d'un agent d'absorption du rayonnement UV peu volatil dans la couche externe, permet d'éviter toute perturbation de la bonne marche du procédé, ainsi que l'encrassement du calibre.

Dans le cas d'une plaque pleine, la très faible volatilité de l'agent
20 d'absorption du rayonnement UV dans la couche externe, selon l'invention, permet d'éviter les dépôts sur les tambours de coulée.

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 5 1. Plaque en matière plastique composée d'une couche de coeur en polycarbonate portant sur au moins une de ses faces une couche réservoir à base de polycarbonate contenant entre 5 et 15 % en poids d'un agent d'absorption du rayonnement ultraviolet, elle même recouverte d'une couche externe en résine synthétique contenant un agent d'absorption du rayonnement ultraviolet, caractérisée en ce que ledit agent d'absorption du rayonnement ultraviolet de ladite
- 10 couche externe, différent de celui de ladite couche réservoir, est peu volatil et y est présent à une teneur supérieure à 2 % en poids.
- 15 2. Plaque selon la revendication 1 caractérisée en ce que ladite teneur en agent d'absorption du rayonnement ultraviolet de ladite couche externe est comprise entre 2 et 15 % en poids.
- 20 3. Plaque selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que ladite couche externe est à base de polycarbonate ramifié.
4. Plaque selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que ladite couche externe est à base de polycarbonate linéaire.
- 25 5. Plaque selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que ladite couche externe est à base de polyarylate.

30

35

1/1

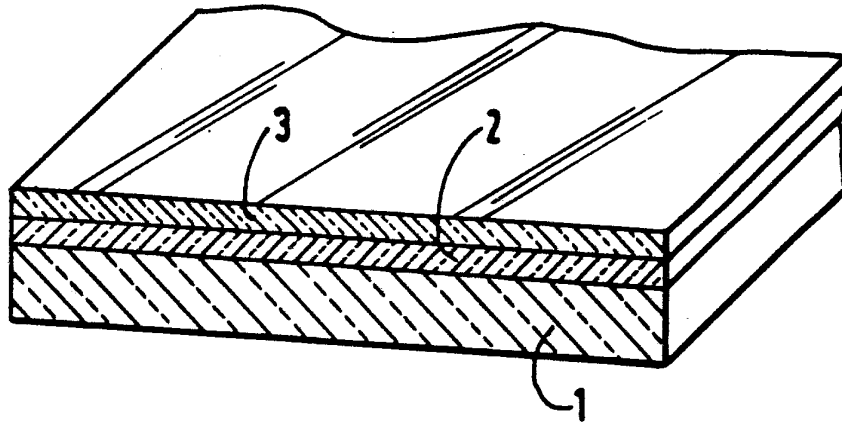


FIG. 1

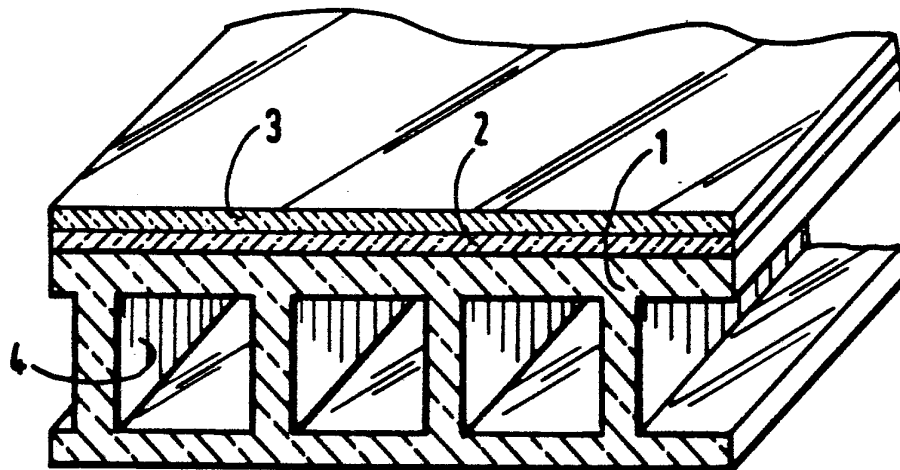


FIG. 2