

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 750 137**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 07772**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 J 3/20, C 08 J 5/18, C 08 L 23/06 // (C 08 L
23/06, 77:00)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.06.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.12.97 Bulletin 97/52.

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) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : JAMMET JEAN CLAUDE et QUILLET
LAURENT.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION DE MELANGES D'UN POLYMERE FORMANT MATRICE ET DE POLYMERES A
MORPHOLOGIE LAMELLAIRE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un
mélange d'au moins un polymère (A) formant matrice et de
lamelles d'au moins un polymère (B) dont la température
de fusion ou la température de transition vitreuse est supé-
rieure à la température de transformation du mélange dans
lequel:

- on prépare des lamelles du polymère (B)
 - on fond le polymère (A) dans les conditions de tempé-
rature précitées et on y disperse les lamelles.
- Elle est utile pour fabriquer des films ou des corps creux.

FR 2 750 137 - A1



PROCEDE DE FABRICATION DE MELANGES D'UN POLYMERE
FORMANT MATRICE ET DE POLYMERES
A MORPHOLOGIE LAMELLAIRE

5

La présente invention concerne un procédé de fabrication de mélanges d'un polymère formant une matrice et de polymères à morphologie lamellaire. Ces mélanges se présentent sous la forme d'une matrice par exemple en polyoléfine dans laquelle sont dispersées des lamelles très fines essentiellement à deux dimensions et toutes parallèles entre elles. Les lamelles comprennent au moins un polymère différent de la polyoléfine et pouvant être barrière à l'oxygène ou aux alcools. Les mélanges de l'invention sont utilisés sous forme de plaques de film ou de corps creux tels que des tubes, des bouteilles ou des réservoirs d'essence ; les lamelles sont alors perpendiculaires à l'épaisseur de la plaque, du film ou de la paroi du corps creux.

Le procédé de l'invention consiste à préfabriquer des lamelles, à les incorporer dans le polymère de la matrice en fusion puis à transformer le mélange résultant en plaque, film ou corps creux. Au cours du mélange avec le polymère de la matrice et de la transformation ultérieure, les lamelles peuvent subir un étirage, leur surface augmente et leur épaisseur diminue.

L'art antérieur a déjà décrit de telles structures mais les lamelles sont produites en partie par le mélange de la polyoléfine et du polymère barrière et en partie par la transformation en plaque ou corps creux parce que ces opérations produisent un étirage du polymère des lamelles.

Ainsi US 4 444 817 décrit une matrice de polyéthylène contenant des lamelles de copolyamide 6 / 6,6 (c'est-à-dire le polymère produit par condensation d'hexaméthylène diamine, d'acide adipique et de caprolactame). Il faut aussi ajouter un compatibilisant qui peut être un polyéthylène greffé par l'acide fumarique pour faire adhérer les lamelles entre elles et à la matrice sinon les objets n'ont aucune propriété mécanique ou même ne peuvent être fabriqués.

Selon cet art antérieur, le copolyamide 6 / 6,6 est préparé sous forme de granulés cubiques de 3 à 4 mm d'arête. Le polyéthylène sous forme de granulés cubiques de 3 à 4 mm d'arête, le copolyamide et le compatibilisant sous forme de granulés cubiques de 2 à 3 mm d'arête sont mélangés à sec jusqu'à obtenir un mélange homogène. Puis, on chauffe ce mélange au-dessus de la température de fusion la plus élevée des trois composants en ayant soin de ne pas faire un mélange intime sinon le copolyamide se met sous forme de nodules sphériques et

non pas de lamelles. Le principe consiste à soumettre ce mélange hétérogène à des forces de cisaillement et/ou à un étirage. On combine les effets d'une extrusion et le soufflage de la paraison. Puis, on refroidit en-dessous de la température de fusion la plus basse des composants. On peut remplacer le
5 copolyamide par du polyester ou du polycarbonate. Cette technique nécessite un contrôle très précis des conditions opératoires, des polymères, de leur melt index pour pouvoir être reproductible. S'il n'y a pas assez d'étirage, on n'obtient pas de lamelles, si le mélange est trop homogène on fait des nodules et non pas des lamelles. Seule la structure avec des lamelles donne des propriétés barrière à
10 l'essence sans plomb par comparaison avec les autres structures.

WO 95/11939 décrit le même principe mais les lamelles obtenues sont en un mélange de copolyamide 6 / 6,6 et de résine phénolique. US 3 847 728 décrit des corps creux et des films fabriqués à partir de granulés de polyéthylène et de granulés d'EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique). Le
15 polyéthylène et l'EVOH sont choisis de telle sorte que leurs vitesses respectives d'écoulement en film sous certaines conditions de pression soient différentes d'au moins 1 cm/seconde. On extrude le mélange de polyéthylène et d'EVOH dans des conditions particulières et on produit un film tel que la composition varie quand on se déplace dans la direction de l'épaisseur et qui est substantiellement
20 identique dans la direction parallèle au film, c'est-à-dire que le film est formé de couches riches en polyéthylène et pauvres en EVOH alternant avec des couches riches en EVOH et pauvres en polyéthylène. Comme dans l'art antérieur précédent, cette structure est difficilement reproductible.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un mélange
25 d'au moins un polymère (A) formant matrice et de lamelles d'au moins un polymère (B) dont la température de fusion ou la température de transition vitreuse est supérieure à la température de transformation du mélange dans lequel :

- on prépare des lamelles du polymère (B)
- 30 - on fond le polymère (A) dans les conditions de température précitée et on y disperse les lamelles.

Les lamelles peuvent être mélangées avec le polymère (A) à sec avant la fusion ou ajoutées dans le polymère (A) en fusion.

Le mélange de (A) et (B) peut être fait dans tout dispositif permettant
35 d'apporter de la chaleur, c'est par exemple une extrudeuse. On peut récupérer le mélange en sortie de l'extrudeuse sous forme de granulés et utiliser éventuellement ces granulés pour fabriquer des films, des plaques ou des corps creux. On peut aussi selon une forme préférée de l'invention, après avoir dispersé

les lamelles dans le polymère (A), transformer de suite ce mélange de (A) et de lamelles en film, plaques ou corps creux, selon les techniques connues des matières thermoplastiques.

Il faut cependant veiller à ce que la température de transformation du
5 mélange soit inférieure à la température de fusion ou de transition vitreuse de (B). On entend par transformation l'opération d'injection, d'extrusion, de soufflage, de moulage, etc. pour faire les corps creux, les plaques, les films ou les objets injectés. On voit de suite l'avantage essentiel du procédé de la demanderesse, les lamelles sont préfabriqués et les conditions de température sont telles que ces
10 lamelles ne peuvent devenir des nodules, les conditions de mélange, d'extrusion de soufflage sont donc simplifiées. Les polymères (A) et (B) peuvent être quelconques pourvu que les conditions de température soient respectées. Les lamelles peuvent comprendre plusieurs polymères (B), il suffit que l'un au moins respecte les conditions de température. Ces lamelles du polymère (B) peuvent
15 être associées à d'autres lamelles, Il n'est pas nécessaire que ces autres lamelles respectent les conditions de température.

Avantageusement, les lamelles proviennent d'un film ayant au moins une couche comprenant le polymère (B), ledit film ayant été froissé, compacté puis découpé en granulés. Ces granulés sont ensuite mélangés avec les granulés du
20 polymère (A) ou ajoutés dans le polymère (A) en fusion.

Le film multicouches qu'on froisse peut comprendre plusieurs couches comprenant chacune le même ou différents polymères (B), ces couches pouvant être liées par un liant de coextrusion. Ce film peut comprendre aussi des couches à base d'autres polymères (C) qui ne vérifient pas les conditions de température
25 de (B). Selon une forme préférée de l'invention, soit le polymère (B) soit le polymère (C) soit les deux ont des propriétés barrières. Les propriétés barrières sont définies par rapport au polymère (A) et pour un produit donné. Par exemple, le polyéthylène est perméable à l'oxygène et le polyamide 6,6 100 fois moins perméable à l'oxygène.

30 L'avantage de l'invention est par exemple de disperser des lamelles de PA 6,6 dans du polyéthylène pour rendre le corps creux en polyéthylène contenant ces lamelles barrière à l'oxygène.

L'invention va maintenant être décrite plus en détails.

Le polymère (A) formant la matrice peut être choisi par exemple parmi les
35 polyoléfinés, les résines styréniques ou le PVC.

On entend par polyoléfinés des polymères comprenant des motifs oléfinés tels que par exemple des motifs éthylène, propylène ou toute autre alpha oléfine.

A titre d'exemple, on peut citer :

- le polyéthylène, le propylène, les copolymères de l'éthylène avec des alpha oléfines,

- les copolymères de l'éthylène avec des esters d'acides carboxyliques insaturés, des sels d'acides carboxyliques insaturés ou des esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés ;

- des mélanges d'au moins deux des polyoléfines ci-dessus.

Ces mélanges pouvant éventuellement contenir un agent compatibilisant.

A titre d'exemples de résines styréniques, on peut citer :

le polystyrène, le poly (alpha méthylstyrène), les résines ABS (Acrylonitrile/butadiène/styrène).

Le polymère (B) et le polymère (C) peuvent être choisis par exemple parmi les polyamides, les polymères fluorés, l'EVOH, le polyacrylonitrile, le PVDC (polyvinylidène dichloride), les polyesters, polycarbonate, ou le PMMA. Il faut néanmoins respecter les conditions de température du polymère (B). On ne sortirait pas du cadre de l'invention si cette condition de température était obtenue parce que le polymère (B) était réticulé soit sur lui même, soit avec un autre polymère.

On entend par polyamide les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame ;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylyènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique ;

ou des mélanges de certains de ces monomères ce qui conduit à des copolyamides, par exemple le PA-6/12 obtenu par copolymérisation du caprolactame et du lauryllactame ou le PA-6/6,6 obtenu par copolymérisation du caprolactame de l'hexaméthylènediamine et de l'acide adipique.

A titre d'exemples de polymères fluorés, on peut citer le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères comprenant du fluorure de vinylidène (VF2), les copolymères de l'éthylène et du tétrafluoroéthylène, le poly (trifluoroéthylène), les copolymères du trifluoroéthylène, les homo et copolymères de l'hexafluoropropène, les homo et copolymères du chlorotrifluoroéthylène. On utilise avantagusement le PVDF.

On entend par EVOH les copolymères de l'éthylène et de l'alcool vinylique. Ils proviennent de l'hydrolyse des copolymères éthylène / acétate de

vinyle, cette hydrolyse pouvant être incomplète, il peut rester des motifs acétate de vinyle.

A titre d'exemple de polyester, on peut citer le PET (polyéthylènetéréphtalate), le PBT (polybutylènetéréphtalate) ou le PEN (polyéthylènenaphténate).

On a vu ci-dessus que les lamelles provenaient d'un film froissé compacté et découpé en granulés. Avantagement, ce film comprend au moins une couche comprenant (B) et une couche d'un liant de coextrusion. La demanderesse a découvert que la présence de ce liant de coextrusion conduisait à un mélange de (A) et de lamelles (B) ayant une bonne cohésion, pouvant être transformé en plaques, films, corps creux ou objets injectés. Ce liant de coextrusion joue le rôle de compatibilisant entre les lamelles de (B) et le polymère (A).

Le film peut aussi être une succession de couches de (B) et de couches de liant. Le film peut aussi comprendre des couches à base d'autres polymères (C) ; c'est-à-dire que le film peut être par exemple :

(B)

(B) / liant ; (B) / liant / (B), Liant / B / Liant, etc

(B) / (C)

(B) / liant / (C) ; (B) / liant / (C) / liant / (B)

Liant 2 / B / Liant 1 / C / Liant 1 / B / Liant 2

Les différentes couches comprenant (B) symbolisées ci-dessus par (B) peuvent être formées de polymères (B) différents B1, B2, B3.... il en est de même pour C.

Les structures des films ci-dessus peuvent donc être :

(B1) / liant / (B2) (B1) / liant / (B2) / (B1) etc.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant plusieurs films mono ou multicouches contenant (B) et en mélangeant les granulés obtenus. Les films multicouches sont produits par les techniques connues.

A titre d'exemple de liant, on peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, les copolymères éthylène propylène, les copolymères éthylène-butène, tous ces produits étant greffés par de l'anhydride maléique, du (méth)acrylate de glycidyle, de l'acide (méth)acrylique ou ses dérivés,

- les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,

- les copolymères éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique, l'anhydride maléique étant greffé ou copolymérisé,

- les deux copolymères précédents dans lesquels l'anhydride maléique est remplacé par le méthacrylate de glycidyle,

- les copolymères éthylène / acide (méth)acrylique éventuellement leurs sels,

5 - le polyéthylène, le propylène ou les copolymères éthylène propylène, ces polymères étant greffés par un produit présentant un site réactif avec les amines ; ces copolymères greffés étant ensuite condensés avec des polyamides ou des oligomères polyamides ayant une seule extrémité amine.

10 Ces produits sont décrits dans les brevets FR 2 291 225 et EP 342 066 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

Les copolymères blocs SBS (styrène - butadiène - styrène), sis (styrène - isoprène-styrène) ou SEBS (styrène-éthylène/butène-styrène) ces copolymères blocs étant greffés par de l'anhydride maléique ou de l'acide (méth)acrylique ou ses dérivés.

15 - les mélanges de polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique de l'acide (méth)acrylique ou ses dérivés ;

- les mélanges de polystyrène et d'EVA greffés par de l'anhydride maléique, de l'acide (méth)acrylique ou ses dérivés ;

20 Les mélanges de PVDF et d'élastomères acryliques tels que décrits dans le brevet EP 450 994 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

La demanderesse a découvert que bien que (C) ne vérifiait pas les conditions de température de (B) (vis-à-vis de A), la proximité des lamelles de (B) conduisait à ce que les lamelles comprenant (C) étaient pour la plupart conservées.

25 C'est un autre avantage de l'invention si le polymère barrière qu'on veut disperser en lamelles dans la matrice du polymère (A) n'a pas une température de fusion ou une température de transition vitreuse supérieure à la température de transformation du mélange, c'est-à-dire environ la température de fusion de A, il suffit de l'associer à un polymère (B) ayant ces caractéristiques de température.

30 Avantageusement, le polymère (A) de la matrice est du polyéthylène haute densité (PEHD) ou du polypropylène.

Avantageusement, les lamelles proviennent des films choisis parmi les films suivants :

- 35 - liant / PA-6,6 / liant / PA-6,6 / liant
- liant / EVOH / liant / PA-6,6 / liant
- liant / PVDF / liant / PVDF / liant

L'épaisseur des liants peut être comprise entre 5 et 15 μm , l'épaisseur des couches de (B) et (C) peut être de 5 à 200 μm . La quantité de granulés comprenant les lamelles et fabriqués à partir des films comprenant au moins un polymère (B) peut varier de 2 à 30 parties pour respectivement 98 à 70 parties de polymère (A).

Les corps creux selon l'invention en polyéthylène contenant des lamelles de PVDF sont utiles comme réservoir d'essence pour les automobiles car ils sont particulièrement étanches aux essences alcoolisées sans plomb.

Ceux en polyéthylène contenant des lamelles d'EVOH sont utiles pour conserver des produits alimentaires sensibles à l'oxygène.

Enfin ceux en polyéthylène contenant des lamelles de PA-6,6 sont utiles pour conserver des produits alimentaires contenant des arômes tels que des jus de fruits.

Un autre avantage de l'invention concerne le recyclage. Il s'agit soit du recyclage après usage des films ou des corps creux soit du recyclage des chutes de fabrication ou des découpes par exemple les bordures des films ou la découpe des corps creux après soufflage. Les différents composants du mélange sont en effet particulièrement bien stabilisés en morphologie et compatibilisés et les propriétés mécaniques varient peu d'une transformation à l'autre. Les chutes peuvent être réintroduites dans la fabrication des films ou de corps creux.

L'invention concerne aussi les mélanges d'au moins un polymère (A) formant matrice et de lamelles d'au moins un polymère (D) dans lequel au moins 90 % des lamelles ont une épaisseur (e) identique et avantageusement comprise entre $e - 50\%$ et $e + 50\%$.

L'invention concerne aussi les plaques, les films et les corps creux ayant cette structure. Selon la technique de l'art antérieur, les lamelles étant fabriquées au cours du malaxage et du soufflage de la paraison et/ou par étirage, on ne peut en contrôler l'épaisseur. Selon la présente invention, il suffit de préparer les lamelles à partir d'un film mono ou multicouches ayant des épaisseurs régulières. De préférence, on utilise comme polymère (D) un polymère de type (B), c'est-à-dire ayant une température de fusion ou de transition vitreuse supérieure à la température de transformation du mélange, ainsi on est sûr que les lamelles garderont leur épaisseur, ou si elles subissaient un étirage, leur épaisseur demeurerait mais essentiellement dans les mêmes proportions pour toutes alors que si on étire, comme dans l'art antérieur, en ne partant pas de lamelles régulières, on ne peut pas produire des lamelles ayant toutes la même épaisseur.

Exemples

ETAPE 1 : fabrication du film multicouche. La structure du film est la suivante :

5

Exemple 1

Liant / Polyamide 6.6/Liant/Polyamide 6.6/Liant. Les épaisseurs initiales sont de 8 à 10 microns pour chaque couche.

10 Le film a été coextrudé sur une installation de coextrusion de film équipée d'une boîte de coextrusion de type DOW et d'une filière de 500 mm de large. Le type de système de coextrusion peut être différent, pourvu qu'il conduise à une structure multicouche dont on puisse optimiser les épaisseurs.

15 Les températures d'extrusion sont celles couramment employées dans ce domaine pour l'extrusion du PA6.6 et des liants. Le liant utilisé ici est un mélange de polyoléfinés greffés de MFi 0,2.

20 La rhéologie du liant est un paramètre important à la fois pour réaliser une bonne coextrusion avec une bonne répartition d'épaisseur, mais aussi pour la phase ultérieure de redéploiement du granulé lors de la transformation ultime avec la base, ici, le polyéthylène.

Exemple 2

25 Liant / EVOH / Liant / EVOH / Liant, avec des épaisseurs entre 8 et 10 microns. Le liant est le même que dans l'exemple 1 et l'EVOH est un copolymère éthylène alcool de vinyle comportant 33 % en poids d'éthylène.

ETAPE 2 : Confection du granulé multicouche.

30 Le film multicouche, lors de sa fabrication est entraîné dans une installation qui le froisse transversalement pour obtenir une épaisseur de 3 à 5 mm et une largeur de environ 5 mm, cette structure est compactée, entre deux cylindres, le film a pu subir en amont, une mono-orientation dans le sens longitudinal. Après compactage, on découpe la structure ainsi obtenue qui conduit à un granulé de l'ordre de 6 mm de long. Bien entendu, il est facile de modifier les dimensions finales du granulé.

35

ETAPE 3 : Mélange à sec et transformation ultime pour obtenir un film et une pièce injectée.

On a choisi parmi les polyéthylènes un Lacqtène 1020 FN 24 de MFi 2 de ELF ATOCHEM. Les taux de mélange ont été de 10 % et 30 % de granulé multicouche, pour 90 et 70 % réciproquement, de polyéthylène.

5 Les plaques de 100 par 100 par 1 mm ont été injectées sur une installation classique d'injection de polymère thermoplastique. La température de transformation compte tenu du polyéthylène était de 210° C.

Le film quant à lui, a été extrudé sur une installation cast, sur monovis.

PLAQUES INJECTEES :

10 RESULTATS DE PERMEABILITE A L'OXYGENE.

Témoin Polyéthylène pur : perméabilité à l'oxygène : 158 cc/m² 24 H

Exemple 1 : 10 % de granulé multicouche : perméabilité à l'oxygène :

15 44 cc/m² 24 H

30 % de granulé multicouche : perméabilité à l'oxygène :

42 cc/m² 24 H

Exemple 2 : 10 % de granulé multicouche : perméabilité à l'oxygène :

20 150 cc/m² 24 H

30 % de granulé multicouche / perméabilité à l'oxygène :

128 cc/m² 24 H

25 Le témoin est composé uniquement du polyéthylène de base, Lacqtène 1020 FN 24.

Les essais à base de Polyamide 6.6 présentent une excellente imperméabilité, plus de trois fois inférieure à la valeur pour le polyéthylène pur et pour un taux de produit barrière, ici le Polyamide 6.6 de 4 % dans l'ensemble du produit final. Par contre, lorsqu'il n'y a pas de Polyamide 6.6, les valeurs de perméabilité sont très proches de celles du polyéthylène seul. Ceci s'explique par les deux photographies au microscope électronique du produit fini, après dissolution des produits barrières. On voit, en effet, que lorsque le point de fusion du produit barrière n'est pas suffisamment haut, comme c'est le cas pour l'EVOH (environ 160° C), la structure multicouche initiale disparaît totalement au profit d'une morphologie nodulaire qui présente peu d'intérêt pour l'imperméabilité à l'oxygène.

30

35

Au contraire, pour les structures contenant du Polyamide 6.6, les lamelles sont très nettes garantissant une excellente propriété barrière. L'épaisseur initiale de couche barrière est d'ailleurs conservée.

5 Cette analyse permet donc de mettre en évidence le rôle du point de fusion de la couche barrière par rapport aux conditions ultérieures de mise en oeuvre.

Extrusion de film cast

On a obtenu les mêmes résultats que sur les plaques injectées.

10

15

20

25

30

35

Revendications

- 5
1. Procédé de fabrication d'un mélange d'au moins un polymère (A) formant matrice et de lamelles d'au moins un polymère (B) dont la température de fusion ou la température de transition vitreuse est supérieure à la température de transformation du mélange dans lequel :
- 10
- on prépare des lamelles du polymère (B)
 - on fond le polymère (A) dans les conditions de température précitées et on y disperse les lamelles.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on transforme le mélange en plaques, films ou corps creux.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les lamelles proviennent d'un film ayant au moins une couche comprenant le polymère (B), ledit film ayant été froissé, compacté puis découpé en granulés.
- 20
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le film comprend aussi une couche d'un liant de coextrusion.
- 25
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 dans lequel le film comprend aussi au moins une autre couche à base d'un polymère (C).
6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5 dans lequel l'un au moins des polymères (B) et (C) a des propriétés barrière.
- 30
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel (A) est choisi parmi les polyoléfines, les résines styréniques ou le PVC.
- 35

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel (B) est choisi parmi les polyamides, les polymères fluorés, l'EVOH, le polyacrylonitrile, le PVDC, les polyesters ou le PMMA, Polycarbonate.

5

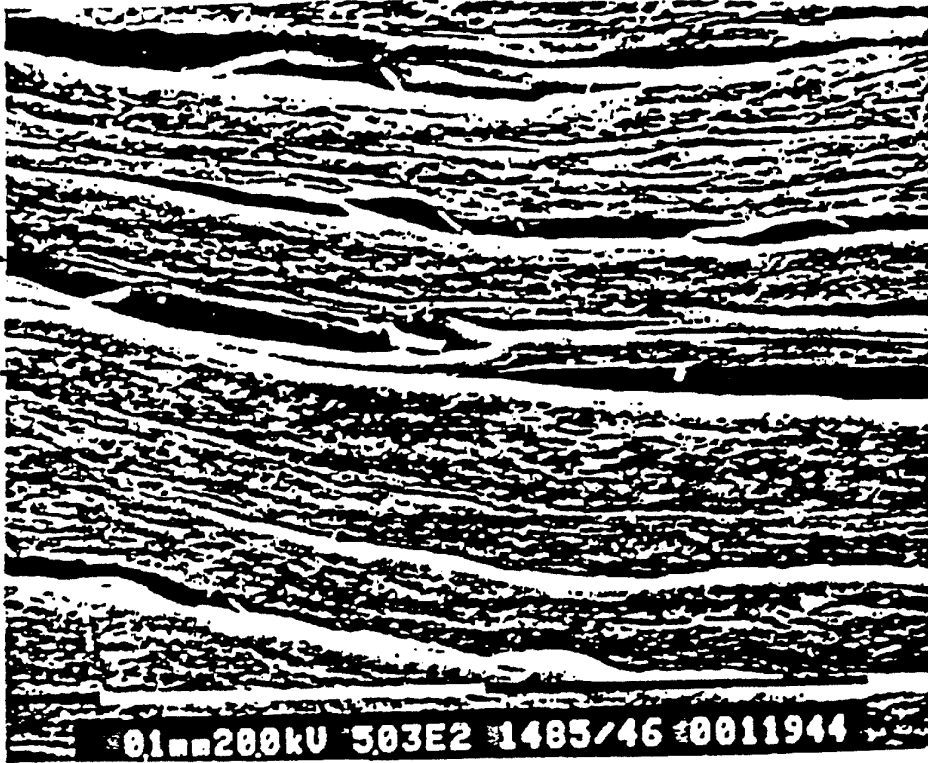
9. Mélange d'au moins un polymère (A) formant matrice et de lamelles d'au moins un polymère (D) dans lequel au moins 90 % des lamelles ont une épaisseur e identique et avantageusement comprise entre $e - 50 \%$ et $e + 50 \%$.

10

Planche unique

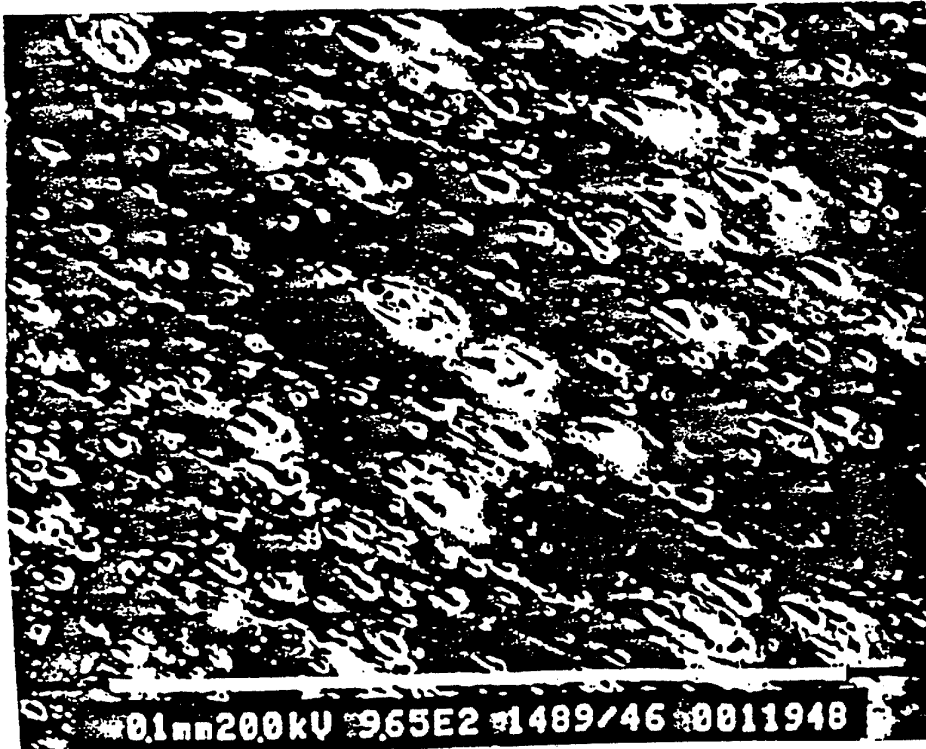
1/1

Figure 1/2



Exemple 1

Figure 2/2



Exemple 2

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| A | WO 95 12631 A (DU PONT) 11 Mai 1995 * revendications 1,2,4,7,8,12,17 * * page 8, ligne 18 - ligne 33 * --- | 1 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 077 (C-0688), 14 Février 1990 & JP 01 294748 A (MITSUI PETROCHEM IND LTD), 28 Novembre 1989, * abrégé * --- | 1 |
| A | WO 90 14227 A (DU PONT) 29 Novembre 1990 * revendications 1,17 * --- | 1 |
| A | DE 39 06 478 A (INVENTA AG) 13 Septembre 1990 * revendications 1,7 * ----- | 1 |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) |
| | | C08J C08L B29C |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 20 Mars 1997 | | Niaounakis, M |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |