

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.12.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.07.13 Bulletin 13/27.

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) : TORAY FILMS EUROPE Société par
actions simplifiée — FR, UNIVERSITE CLAUDE BER-
NARD LYON 1 — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public —
FR.

72 Inventeur(s) : MARZE ALAIN, GAMBUT-GAREL
LUCILE, PILLONNET ANNE et PEREIRA ANTONIO.

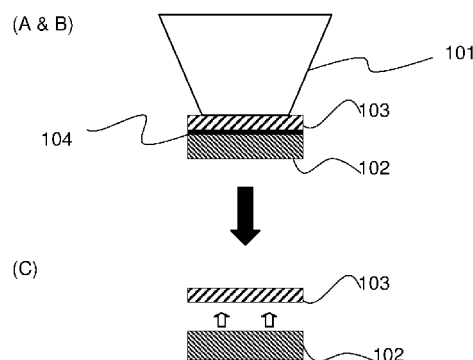
73 Titulaire(s) : TORAY FILMS EUROPE Société par
actions simplifiée, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON 1, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

54 PROCEDE POUR LE RECYCLAGE DE FILMS MULTICOUCHE COMPRENANT DES POLYMERES.

57 L'invention porte sur un procédé pour le recyclage
d'un film multicouche, qui comprend deux couches 102 et
103 d'un polymère P₁ (absorbance A₁) et d'un polymère P₂
(absorbance A₂), séparée par une interface 104.

Après un positionnement approprié du film face à une
source de lumière pulsée de haute énergie, le film est irradié
par ladite source, qui a une durée d'impulsion d inférieure ou
égale à 500 ns, et qui émet un faisceau de lumière 101 de
longueur d'onde λ tel que $A_1 - A_2 \geq 0,5$ et que $A_2 \geq 0,7$. L'ir-
radiation est telle que la fluence F_i à l'interface 104 est suf-
fisante pour dissocier les première et deuxième couches au
niveau de leur interface, et est inférieure au seuil d'ablation
F_{Abla} de P₁. Les couches sont ensuite séparées pour le re-
cyclage d'au moins la première couche 102.



PROCEDE POUR LE RECYCLAGE DE FILMS MULTICOUCHES COMPRENANT DES POLYMERES

5

DOMAINE DE L'INVENTION

Le domaine de l'invention est celui du recyclage des films polymères plastiques multicouches dans lesquels deux couches de polymères sont séparées à leur interface au moyen d'une irradiation par une source lumineuse pulsée de haute énergie.

L'invention concerne plus précisément un procédé pour le recyclage d'un film multicouche.

En particulier, la présente invention concerne le recyclage de films multicouches comprenant des polymères (e.g polyesters, polyoléfines, polyamide-imides, polyamides, acides polylactiques, polyphénylènes sulfides) par exemple des films comprenant une couche de PolyÉthylène Téréphtalate PET associée à une couche de polychlorure de vinylidène (PET/PVDC), à une couche de polyfluorure de vinylidène (PET/ PVDF), à une couche de polychlorure de vinyle (PET/ PVC), ou à une couche de polyfluorure de vinyle (PET/ PVF).

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

Les films multicouches sont fréquemment utilisés dans l'industrie pour de nombreuses applications car ils permettent d'élaborer des films regroupant les propriétés de plusieurs matériaux. Il existe ainsi des films multicouches présentant à la fois des propriétés de résistance mécanique, d'imperméabilité et d'adhésion. Ces films multicouches comprennent une couche présentant une grande résistance mécanique, une couche imperméable et une couche adhésive.

Les films multicouches comprenant des polymères du type polyester, polyoléfine, polyamide-imides, polyamide, acide polylactique, ou polyphénylène sulfide, en particulier des polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate PET, bien connu pour ses excellentes propriétés de stabilité thermique, de stabilité dimensionnelle, de résistance chimique et d'énergie de surface, sont, par exemple, largement utilisés dans le domaine de l'emballage (e.g. alimentaire, médical, emballage de protection de produits industriels) et dans des

applications dites "industrielles" (e.g. isolation électrique, composants électroniques, films de protection, films optiques, films filtrant une partie du spectre lumineux, films pour l'agriculture ou le bâtiment, faces arrières de modules photovoltaïques).

5 En raison de leur utilisation répandue, le recyclage des films multicouches comprenant des plastiques de type polyester, polyoléfine, polyamide-imide, polyamide, acide polylactique, ou polyphénylène sulfide, constitue un enjeu économique et environnemental important. Le recyclage de matériaux utilisés dans les films multicouches permet à ces matériaux de démarrer un nouveau cycle de vie, évitant la production de
10 déchets ultimes. En particulier, les films multicouches de type PET/PVDC, PET/PVC, PET/ PVDF, ou PET/PVF constituent des déchets dont la gestion actuelle se limite à des solutions d'enfouissement, d'incinération, ou de revente à des pays tiers. Leur recyclage présente ainsi un intérêt à la fois économique et écologique.

15 Dans une optique de recyclage, les couches des films multicouches, de natures différentes, doivent pouvoir être séparées les unes des autres. Cette séparation des couches en vue de leur recyclage constitue une tâche délicate. D'une part, l'adhésion entre les couches est généralement réalisée de manière à résister à différentes attaques extérieures, par exemple chimiques ou environnementales. D'autre part, il est souhaitable d'éviter toute
20 diffusion des éléments composant une couche dans une autre couche lors du processus de séparation, afin de ne pas détériorer les propriétés des matériaux que l'on désire recycler. Une telle détérioration des propriétés des matériaux rend en effet le recyclage moins attractif, voire impossible. Par ailleurs, la diffusion d'éléments chimiques d'une couche à l'autre n'est pas souhaitable, notamment lorsque ces derniers sont des polluants reconnus,
25 comme c'est par exemple le cas des halogènes contenus dans les films de PVDC ou PVDF.

 Dans le cas des films multicouches de type PET/PVDC, PET/PVC, PET/PVDF, ou PET/PVF, c'est-à-dire des films comprenant une couche de PET associée à une couche de PVDC, de PVC, de PVDF, ou de PVF, il est intéressant de recycler chacune de ces
30 couches, en particulier la couche de PET.

 On connaît à cet égard un procédé de recyclage d'articles comprenant du PVDC ou du PVC en association avec du PET, par lavage du PVDC ou du PVC en utilisant des solvants, tel que décrit dans le brevet européen EP 1232204 B1. Selon ce procédé, l'article en plastique est d'abord déchiqueté en petits fragments (environ 1 cm), puis les fragments
35 sont mis en contact avec un mélange azéotropique ou quasi-azéotropique d'eau et d'un solvant capable de dissoudre le polymère, à une température d'au moins 120°C. Enfin, le polymère dissous est précipité dans solvant par détente et par injection de vapeur d'eau

dans la solution ainsi obtenue, ce qui provoque en outre l'entraînement de l'azéotrope solvant, et laisse ainsi subsister un mélange essentiellement constitué d'eau et de particules solides polymère. Ces dernières peuvent alors être recueillies pour leur recyclage. Un tel procédé, mis en œuvre sur des films multicouches de type PET/PVDC ou PET/PVC, permet le lavage du PVDC ou du PVC par le solvant, et ainsi la récupération du PET, à son tour potentiellement recyclable.

Cependant, un tel procédé nécessite l'utilisation d'une grande quantité de solvant, ce qui est à la fois peu économique et écologique. En outre, un tel procédé est généralement mis en œuvre pour des films comprenant des couches épaisses de PET, d'environ 100 μm , mais n'est pas viable économiquement pour le recyclage de couches de PET de faible épaisseur ; le coût du procédé ramené au volume de PET extrait par le procédé est trop important pour être économiquement intéressant. Un autre problème majeur de ce procédé est qu'il se produit une contamination du PET par le chlore du PVDC ou du PVC, qui peut par exemple être de l'ordre de 100 ppm. D'où il s'ensuit que le PET extrait par le procédé est inutilisable à des fins de recyclage. Un changement de la viscosité et de la couleur du PET peut se produire, ce qui constitue un obstacle supplémentaire en vue d'un recyclage du PET.

Il est par ailleurs connu des procédés de traitement de surfaces, visant à nettoyer, décaper, fonctionnaliser ou encore améliorer l'adhésion de ces surfaces. A titre illustratif, on peut citer des procédés laser permettant la préparation ou la modification de surfaces. Nombre d'entre eux visent à modifier la structure de surfaces métalliques, en vue d'augmenter la résistance à la corrosion, ou d'améliorer l'adhésion métal-polymère. Dans le cas de systèmes comprenant des polymères, de tels procédés permettent de modifier la surface du polymère par activation de celle-ci, afin d'améliorer ses propriétés d'adhésion, comme ce peut être le cas dans un système aluminium-polyéthylène téréphtalate, ainsi qu'illustré dans les études de Petit et al., 2001⁽¹⁾, ou Laurens et al., 2003⁽²⁾.

Dans un tout autre domaine que celui du recyclage de films multicouches polymères, la demande de brevet américaine US 2009/261062 divulgue la fabrication d'écrans souples constitués par un système comprenant trois couches, à savoir un substrat flexible en polymère, par exemple du polyéthersulfone, une couche d'affichage, et une couche substrat opposée en plastique ou en verre. Cet écran souple est fixé, pour les besoins de la fabrication, à un substrat en verre par l'intermédiaire d'une couche d'adhésif (polyimide) et d'une couche sacrificielle (ex : oxyde métallique, polymère hydrosoluble). Le substrat en verre peut être recyclé une fois séparé de l'écran souple. Pour cela, la face extérieure du substrat en verre est exposée à un faisceau laser (par

exemple un laser excimère), qui traverse le substrat 10 et la couche sacrificielle 20, pour venir décomposer la couche adhésive 22. On récupère ainsi un bicouche verre/couche sacrificielle. Enfin, la couche sacrificielle est éliminée à l'aide d'un solvant.

5 Il apparaît qu'aucun de procédés sus-évoqués ne permet de séparer les couches de films multicouches, notamment sans utilisation d'une couche sacrificielle, et sans détérioration des propriétés desdites couches, dans une optique de recyclage de celles-ci. En particulier, il n'existe aujourd'hui aucune solution satisfaisante permettant le recyclage de films multicouches comprenant des polymères de type polyester, polyoléfine,
10 polyamide-imide, polyamide, acide polylactique, ou polyphénylène sulfide, tels que les films PET/PVDC, PET/PVC, PET/ PVDF, ou PET/PVF.

OBJECTIFS DE L'INVENTION

15 Il est donc souhaitable de fournir un procédé pour le recyclage de films multicouches permettant de séparer des couches sans détérioration significative de leurs propriétés, en particulier pour le recyclage des films multicouches de type PET/PVDC, PET/PVC, PET/ PVDF, ou PET/PVF.

20 Dans ce contexte, l'invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants:

- (i) C'est un des objectifs de l'invention que de résoudre, au moins partiellement, les problèmes mentionnés plus haut.
- 25 (ii) Un objectif de l'invention consiste à fournir un procédé industriel pour le recyclage de films multicouches comprenant au moins deux couches, et permettant de séparer ces deux couches à leur interface, afin de récupérer au moins l'une de ces deux couches pour son recyclage.
- 30 (iii) Un autre objectif de l'invention consiste à fournir un procédé pour le recyclage de films multicouches dans lequel la diffusion des éléments chimiques composant une couche dans une autre couche est limitée.
- 35 (iv) Un objectif de l'invention consiste à fournir un procédé pour le recyclage de films multicouches écologiquement «propre» et

efficace, pouvant être mis en œuvre de préférence à pression atmosphérique et à basse température, pour éviter une contamination des couches à recycler par la diffusion atomique de contaminants.

- 5 (v) L'invention vise en outre à fournir un procédé pour le recyclage de films multicouches permettant d'effectuer des traitements brefs et intenses, localisés, reproductibles et homogènes.

10 BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente schématiquement le procédé selon l'invention, notamment les étapes d'exposition du film à une source de lumière pulsée et d'irradiation du film par cette source (étapes A & B), aboutissant à la séparation des couches du film (étape C).

- 15 La figure 2 est un diagramme représentant les spectres d'absorption respectifs d'une couche de PET et d'une couche de PVDC.

La figure 3 est un diagramme illustrant les spectres d'absorption de couches de PVDC de différentes épaisseurs, pour différentes longueurs d'ondes d'une source de
20 lumière pulsée.

- Les figures 4A, 4B et 4C sont des graphiques représentant des spectres XPS d'un échantillon d'un film multicouche PET/PVDC après traitement par le procédé selon l'invention. La figure 4A représente la totalité du spectre XPS de l'échantillon analysé. Les
25 figures 4B et 4C sont des détails de la figure 4A, correspondant respectivement aux pics de Carbone et de Chlore du spectre XPS.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 30 Dans la description de l'invention et les exemples particuliers de l'invention qui suivent, il est fait référence aux dessins annexés.

Pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose un procédé photonique pulsé pour le recyclage d'un film multicouche
35 comprenant une première couche et une deuxième couche séparées par une interface :

- la première couche comprenant un polymère P_1 d'absorbance A_1 et d'épaisseur e_1 comprise entre 1 μm et 500 μm , de préférence entre 4 μm et 300 μm ; et
- la deuxième couche comprenant un polymère P_2 d'absorbance A_2 et d'épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 200 μm , de préférence entre 0,2 μm et 100 μm ; et

Le procédé selon l'invention comporte les étapes essentielles suivantes :

- (A) le positionnement du film multicouche de telle sorte que la deuxième couche soit face à une source de lumière pulsée de haute énergie, de préférence un laser ;
- (B) l'irradiation du film multicouche par la source de lumière pulsée de haute énergie, cette source de lumière
 - émettant un faisceau de lumière de longueur d'onde λ choisie de telle sorte que $A_1 - A_2 \geq +0,5$ et que $A_2 \leq 0,7$; et
 - ayant une durée d'impulsion d inférieure ou égale à 500 ns, de préférence inférieure ou égale à 100 ns ;
 de telle sorte que la fluence F_i à l'interface soit suffisante pour dissocier les première et deuxième couches au niveau de ladite interface, et soit inférieure au seuil d'ablation de P_1 ; et
- (C) la séparation des première et deuxième couches du film multicouche pour le recyclage d'au moins la première couche.

Définitions

Dans tout le présent exposé, sauf indication expresse contraire, un singulier doit être interprété comme un pluriel et réciproquement.

Les définitions qui suivent sont données à titre d'exemples, pour faciliter l'interprétation du présent exposé.

- Un "*film multicouche*" au sens de l'invention est un système composé d'au moins deux couches de nature différente, ces deux couches étant séparées par une interface. Il sera entendu que l'interface définit un contact direct ou indirect entre les deux couches. Dans le cas d'un contact direct, aucun élément ou couche intermédiaire n'est présent entre les couches.
- Dans le cas d'un contact indirect, une couche intermédiaire peut être comprise à l'interface des deux couches. Cette couche intermédiaire peut être par exemple une couche adhésive permettant la liaison entre les deux couches.

Au sens de l'invention, le terme "*polymère*" désigne aussi bien les homopolymères que les copolymères.

5 Les épaisseurs des couches sont exprimées en μm pour rendre la lecture de la présente description plus aisée. Cependant, lorsqu'il est fait référence à une épaisseur de 1 μm par exemple, cette dernière correspond à 1 g/m^2 . Il est par la suite aisé pour l'homme du métier de calculer l'épaisseur de la couche connaissant la densité du matériau composant ladite couche.

10

Les termes premier, deuxième, etc. peuvent être utilisés dans la présente description pour décrire, sans les limiter, divers éléments, couches, composants, régions. Ainsi, une première couche pourrait être désignée comme étant une deuxième couche tout en restant dans le cadre de l'invention.

15

Les termes relatifs à la position spatiale de divers éléments, tels que "dessus", "dessous", "au-dessus", "au-dessous" etc. peuvent être utilisés ici pour faciliter la description, notamment en ce qui concerne les relations entre divers éléments, tels qu'ils peuvent apparaître dans les figures. Ces termes de positionnement dans l'espace englobent différentes orientations des dispositifs utilisés, en plus de celles illustrées dans les figures.

20

Le film multicouche

25 Le film multicouche amené à être recyclé par le procédé selon l'invention comprend au moins deux couches de polymères séparées par une interface. Cette interface représente un contact direct entre les deux couches, ou comprend une couche intermédiaire, par exemple une couche adhésive augmentant l'adhésion entre les deux couches de polymères. Dans ce dernier cas, la couche intermédiaire n'a pas d'influence sur le processus de séparation des couches selon le procédé objet de la présente invention.

30

De préférence, la couche intermédiaire est transparente à la longueur d'onde de la source de lumière pulsée utilisée, c'est-à-dire que l'absorbance de la couche intermédiaire à cette longueur d'onde est nulle ou suffisamment faible pour ne pas perturber l'interaction de la lumière avec les couches du film à recycler.

35

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'interface du film multicouche comprend une couche ayant une fonction adhésive. Cette couche adhésive peut être obtenue par un procédé de coextrusion, tel que décrit, par exemple, dans le brevet européen

EP 0267856B1, par un procédé de colamination, tel que par exemple décrit dans le brevet européen EP 0378955B1, ou par un procédé d'enduction d'enduit aqueux ou se trouvant dans un solvant, tel que par exemple décrit dans les brevets EP 0275802B1 ou US 3177277B. L'épaisseur de la couche adhésive est en général très faible, et ne perturbe pas le processus d'irradiation permettant de dissocier les couches à recycler. L'épaisseur de la couche adhésive intermédiaire est de l'ordre de 0,1 μm à 1 μm , plus préférentiellement de 0,3 μm à 0,8 μm . A titre d'exemple, la couche adhésive a une épaisseur de l'ordre de 0,5 μm dans le cas d'un film multicouche PET/PVDC comprenant une couche de PVDC d'épaisseur 2 μm et une couche de PET d'épaisseur 12 μm .

Le film multicouche représenté sur la figure 1 comprend :

- une première couche 102,
- une interface 104,
- et une deuxième couche 103.

La première couche 102 du film comprend un polymère P_1 destiné à être recyclé, choisi parmi les composés suivants : les polyesters aromatiques tel que le polyéthylène téréphtalate PET (e.g. à orientation bi axiale), des polymères de type polyoléfiniques thermoplastiques semi-cristallins telle que le polyéthylène PE, le polypropylène PP, ou des polymères thermoplastiques amorphes ou semi-cristallins tels que les polyamide-imides PAI, les polyamides, les acides polylactiques, ou les polyphénylènes sulfides. Cette première couche 102 a une épaisseur e_1 comprise entre 1 μm et 500 μm , de préférence entre 4 μm et 300 μm .

La deuxième couche 103, en contact avec la première couche 102, comprend un polymère P_2 , différent de P_1 , qu'il peut également être intéressant de recycler. Le polymère P_2 est par exemple du polychlorure de vinylidène PVDC, du polychlorure de vinyle PVC, du polyfluorure de vinylidène PVDF, du polyfluorure de vinyle PVF, du polyéthylène-polytetrafluoroéthylène PETFE, ou du polyhexafluoropropylène-polytetrafluoroéthylène FEP. L'épaisseur e_2 de la deuxième couche est comprise entre 0,1 μm et 200 μm , de préférence entre 0,2 μm et 100 μm . Ces exemples de matériaux comprennent des composés halogènes, tels que le chlore et le fluor, qui sont des polluants reconnus. Ainsi, afin de recycler au moins la première couche 102 du film, il est préférable que le polymère P_2 ne contamine par le polymère P_1 , c'est-à-dire que la diffusion des éléments chimiques de P_2 dans P_1 doit être réduite au maximum, notamment la contamination de P_1 par les halogènes. Outre l'aspect environnemental, la contamination de P_1 par P_2 constitue une barrière pour le recyclage de P_1 , qui peut alors présenter des propriétés physiques et

chimiques différentes rendant moins attractif, voire impossible, son recyclage. Par exemple, dans le cas d'un film de type PET/PVDC, un reste d'acide chlorhydrique issu de la dégradation du PVDC conduit au brunissement du polymère PET et à une baisse de sa viscosité. Le PET ainsi contaminé ne peut être recyclé par extrusion, en vue, par exemple, de sa réutilisation pour fabriquer à nouveau des films ou des bouteilles.

Les couches 102, 103 du film peuvent en outre comprendre des additifs, tels que des charges minérales, par exemple du dioxyde de titane utilisé en tant que colorant, des copolymères se recyclant de la même façon que le polyéthylène téréphtalate, des composés antiUV, ou tout autre additif ajouté dans le film afin de lui conférer une propriété souhaitée. Ces additifs représentent en général moins de 15% de l'ensemble des composés de la couche.

Les polymères P_1 et P_2 , de nature différente, sont notamment caractérisés par leur absorbance respective A_1 et A_2 , c'est-à-dire leur capacité à absorber la lumière qui les traverse, définie à une longueur d'onde donnée. Les valeurs de A_1 et A_2 dépendent donc, en outre, de l'épaisseur de la couche traversée par la lumière.

En plus des première 102 et deuxième 103 couches décrites ci-dessus, et d'une éventuelle couche intermédiaire à l'interface de celles-ci, le film multicouche peut en outre comprendre une ou plusieurs couches supplémentaires. Ainsi, une ou plusieurs couches peuvent être positionnées sur la deuxième couche 103, sous la première couche 102, ou de part et d'autre des première et deuxième couches (102, 103). Dans le cas où une ou plusieurs couches surmontent la deuxième couche 103, ces couches supplémentaires doivent être neutres vis-à-vis du procédé permettant la séparation des première et deuxième couches (102, 103). Les matériaux qui les constituent doivent être transparents aux longueurs d'ondes émises par la source de lumière pulsée choisie, c'est-à-dire que leur absorbance à ces longueurs d'onde doit être nulle ou suffisamment faible, afin de ne pas perturber l'interaction de la lumière avec les couches du film à recycler.

Selon un mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, le film multicouche comprend une première couche 102 de PET et une deuxième couche 103 de polychlorure de vinylidène PVDC, de polychlorure de vinyle PVC, de polyfluorure de vinylidène PVDF, ou de polyfluorure de vinyle PVF.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la première couche 102 est constituée de PET et la deuxième couche 103 est constituée de PVDF.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la première couche 102 est constituée de PET et la deuxième couche 103 est constituée de PVF.

5 Selon encore un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, la première couche 102 est constituée de PET et la deuxième couche 103 est constituée de PVDC ou de PVC, cette dernière présentant une épaisseur e_2 comprise entre 0.1 μm et 10 μm .

10 Le procédé

Au sens de l'invention, un procédé pour le recyclage d'un film multicouche signifie notamment un procédé de séparation des couches d'un film multicouche en vue de leur recyclage. Au moins l'une des couches ainsi séparées peut être recyclée. Le procédé selon
15 l'invention consiste à irradier le film multicouche comprenant au moins deux couches (102, 103), séparées par une interface 104, à l'aide d'une source de lumière pulsée de haute énergie, de manière à provoquer une dissociation de ces deux couches (102, 103) au niveau de leur interface 104. Au moins l'une de ces deux couches (102, 103) peut alors être récupérée en vue de son recyclage, de préférence au moins la première couche 102.

20

Etape A

Une première étape (A) consiste à positionner le film multicouche de telle sorte que la deuxième couche soit face à une source de lumière pulsée de haute énergie. En référence à la figure 1, le film multicouche, qui comprend une première couche 102 et une deuxième
25 couche 103, séparées par une interface 104, est placé face à la source de lumière pulsée, et orienté de manière à ce que la deuxième couche 103 soit la plus proche de la source de lumière. Un tel positionnement permet à la lumière de traverser d'abord la deuxième couche 103 qui présente une absorbance A_2 , inférieure à l'absorbance A_1 de la première couche 102, à la longueur d'onde λ du faisceau de lumière 101 émis par la source pulsée
30 de haute énergie. Ainsi, une partie de la lumière est susceptible d'atteindre l'interface 104 des deux couches (102, 103), au niveau de laquelle la séparation des deux couches sera effectuée.

Etape B

35 Une fois correctement positionné, le film est soumis à une irradiation par la source de lumière pulsée de haute énergie.

La source de lumière utilisée dans le procédé selon l'invention est une source impuls ionnelle de haute énergie. Classiquement, une source de lumière de haute énergie signifie qu'elle présente une puissance de crête élevée, par exemple supérieure à 1 Joule. Une telle source permet d'irradier le film multicouche de manière discontinue, avec un faisceau lumineux très énergétique. Cela permet de fournir une énergie suffisante au film pour aboutir à une modification locale de sa structure, tout en limitant les effets thermiques, principalement liés à la conversion partielle de l'énergie photonique en chaleur. Ces effets thermiques peuvent en effet altérer de manière irréversible les propriétés du film, notamment les propriétés de la ou les couches destinées au recyclage. En particulier, une courte durée d'impulsion du laser implique des effets thermiques limités dans le temps. Avantageusement une source laser, de type laser à excimères, est utilisée dans le procédé selon l'invention. Les lasers à excimères de type ArF, KrF ou XeCl, émettant dans l'ultraviolet à des longueurs d'onde respectivement de 193 nm, 248 nm et 308 nm sont de préférence utilisés.

Avantageusement, la source de lumière a une durée d'impulsion d inférieure ou égale à 500 ns, de préférence inférieure ou égale à 100 ns. Une telle durée d'impulsion permet de limiter dans le temps les effets thermiques liés à l'irradiation du film, notamment au niveau de l'interface 104. Une élévation localisée de la température pendant un temps très court, sans diffusion thermique significative, se produit à l'interface, notamment dans le cas où la première couche 102 présente une faible conductivité thermique. De préférence, la conductivité thermique de la première couche 102 est inférieure ou égale à $15 \cdot 10^{-3}$ W/cm/K à 280° C, de préférence inférieure ou égale à $10 \cdot 10^{-3}$ W/cm/K à 280° C, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-3}$ W/cm/K à 280° C.

Bien que les lasers de type excimère sont préférentiellement utilisés dans le procédé selon l'invention, d'autres sources de lumière pulsée de haute énergie sont envisageables. Ainsi, des sources telles que les lampes flash, si elles sont en mesure de présenter une puissance crête élevée, pourraient être utilisées. D'autres sources de lumière pulsée de haute énergie, telles que des lasers utilisant des milieux solides comme milieu d'émission des photons, par exemple un laser Nd-YAG triplé ou quadruplé, pourraient être utilisées après une mise en forme du faisceau.

Lors de cette étape d'irradiation (B), chacune des deux couches (102, 103) du film absorbe de manière différentielle la lumière émise par la source de lumière à une longueur

d'onde λ donnée. La source de lumière est choisie de manière à émettre un faisceau de lumière de longueur d'onde λ , de telle sorte que $A_1 - A_2 \geq +0,5$ et que $A_2 \leq 0,7$.

L'absorption différentielle du faisceau de lumière par les deux couches du film, avec
 5 $A_1 - A_2 \geq +0,5$ et que $A_2 \leq 0,7$, provoque, après un nombre de tirs suffisant, chaque tir correspondant à une impulsion de la source de lumière pulsée, un échauffement local à l'interface 104. Cet échauffement à l'interface 104 est issu de la transformation de l'énergie photonique E_i à l'interface des deux couches, c'est-à-dire l'énergie transmise à travers le film, en l'occurrence à travers la deuxième couche 103, jusqu'à l'interface 104.
 10 Plus précisément, il sera fait référence à la fluence F_i à l'interface, c'est-à-dire l'énergie E_i à l'interface exprimée par unité de surface. Cet échauffement localisé aboutit à une décohésion des deux couches (102, 103), de manière localisée, par rupture des liaisons entre les polymères P_1 et P_2 , ou entre les polymères et une couche d'adhésif, sans dégradation en profondeur des couches à recycler, notamment de la première couche 102.

15

L'irradiation du film est telle que la fluence F_i à l'interface est suffisante pour dissocier les première et deuxième couches 102 et 103 au niveau de l'interface 104, et est inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} du polymère P_1 de la première couche 102.

20

La fluence F_i minimale pour provoquer une dissociation à l'interface des première et deuxième couches est déterminée expérimentalement, pour un couple de polymère P_1 et P_2 donné, et des épaisseurs de couches e_1 et e_2 données. Il s'agit en quelque sorte d'un seuil de dissociation des première et deuxième couches. Une fois choisie la source de lumière, de telle sorte que $A_1 - A_2 \geq +0,5$ et que $A_2 \leq 0,7$, une série d'expériences est par exemple
 25 effectuée, où il est fait varier la fluence initiale F_0 du faisceau de lumière et le nombre de tirs lors de l'irradiation. On détermine alors une énergie initiale F_0 minimale, et un nombre de tirs associé, pour lesquels une dissociation des deux couches est observée.

30

La fluence F_i à l'interface peut être calculée à partir de l'équation suivante, dérivée de la loi de Beer-Lambert:

$$F_i = F_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot e_2) \quad \text{équation 1}$$

35

Avec F_0 étant la fluence initiale, α étant le coefficient d'absorption du matériau P_2 .

Les propriétés optiques des polymères P_1 et P_2 , en particulier les valeurs d'absorbance, de transmittance, et le coefficient d'absorption α , peuvent être connues, pour

une épaisseur donnée et à une longueur d'onde λ donnée, à partir de mesures réalisées par spectrophotomètre (données issues par exemple de la littérature). Il est ainsi possible de calculer la fluence à l'interface F_i , connaissant la fluence initiale F_0 .

- 5 Dans le procédé selon l'invention, l'irradiation du film est également telle que la fluence F_i à l'interface est inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} du polymère P1. Au-delà d'un tel seuil, la première couche 102 est ablatée par couches successives. Le phénomène de photoablation d'une couche de polymère est caractérisé par la profondeur ablatée par impulsion. La profondeur ablatée p par impulsion en fonction de la fluence peut s'exprimer
- 10 selon une fonction linéaire du logarithme de la fluence, tel que décrit dans Granier, 1989³:

$$p = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{F}{F_{Abla}} \right) \quad \text{équation 2}$$

- avec α le coefficient d'absorption du matériau ablaté, F la fluence d'irradiation, et
- 15 F_{Abla} la fluence seuil d'ablation. Ainsi, la profondeur d'ablation devient non nulle lorsque la fluence d'irradiation est supérieure au seuil d'ablation.

- La profondeur ablatée peut être déterminée expérimentalement par des méthodes connues de type profilométrie mécanique ou par des mesures de microbalance à quartz.
- 20

- Selon un premier mode préféré de mise en œuvre de l'invention, le film multicouche comprend une première couche 102 constituée de PET et une deuxième couche 103 constituée de PVDC, la couche 103 de PVDC présentant une épaisseur e_2 comprise entre 0.1 μm et 10 μm .
- 25

- Selon un deuxième mode préféré de l'invention, l'irradiation est réalisée en utilisant une source de lumière pulsée de haute énergie émettant un faisceau de lumière de longueur d'onde λ comprise entre 220 nm et 315 nm, de telle sorte que la première couche 102 ait une absorbance $A_1 \geq 1$, et la deuxième couche 103 ait une absorbance $A \leq 0,5$. En
- 30 particulier, une telle source de lumière est utilisée dans le cas où le film multicouche comprend une première couche 102 comprenant du PET et une deuxième couche 103 comprenant du PVDC d'une épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 10 μm . Une telle source est par exemple un laser à excimères tel qu'un laser KrF émettant à une longueur d'onde λ égale 248 nm.

35

De préférence, le nombre d'impulsions lors de l'irradiation du film, définissant la durée d'irradiation, est choisi de telle sorte que la fluence à l'interface F_i , soit inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} .

5 Selon un troisième mode de réalisation préféré, le nombre d'impulsions lors de l'irradiation du film est compris entre 20 et 200 pour une même unité de surface, de préférence entre 50 et 150, en particulier dans le cas d'un film de type PET/PVDC où la couche de PVDC a une épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 10 μm .

10 Selon un quatrième mode de réalisation préféré, la fluence F_i à l'interface est comprise entre 10 et 30 mJ, en particulier dans le cas d'un film de type PET/PVDC où la couche de PVDC a une épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 10 μm .

15 Un avantage du procédé selon l'invention est que les propriétés de la première couche 102 ne sont pas dégradées, notamment il ne se produit pas de contamination de la première couche 102 par les éléments chimiques de la deuxième couche 103. Selon un mode préféré de l'invention, où le film multicouche est de type PET/PVDC, une contamination en chlore, par exemple, inférieure ou égale à 30 ppm est adaptée à un recyclage de la couche de PET.

20 Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est faiblement consommateur d'énergie, les énergies mises en jeu à l'interface 104 étant en effet de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de mJ/cm^2 .

25 Selon un autre mode préféré de mise en œuvre de l'invention, l'irradiation du film est effectuée par un balayage du film selon une direction transversale dudit film par le faisceau de lumière 101.

30 Selon encore un autre mode préféré de mise en œuvre de l'invention, le film est irradié sur toute sa largeur au moyen d'une rampe de lumière dérivant de la division de la source primaire pulsée de haute énergie.

En pratique, à l'échelle industrielle, le film à recycler défile à grande vitesse, par exemple à une vitesse de 100 mètres par minute.

35

Etape C

Une troisième étape (C) consiste à séparer les deux couches (102, 103) dissociées, afin de procéder ultérieurement au recyclage d'au moins la première couche 102. La séparation des couches est de préférence effectuée par action mécanique permettant le pelage de la deuxième couche 103 de la première couche 102.

Dans un mode de mise en œuvre préféré du procédé selon l'invention, deux bobineuses sont utilisées pour récupérer les première et deuxième couches dissociées du film. Une première bobineuse est utilisée pour récupérer la première couche 102, par exemple une couche de PET dissociée d'une couche de PVDC ou de PVDF. Une fois récupérée à l'aide de la première bobineuse, la première couche 102 peut être broyée, regranulée, afin que le polymère P_1 soit ensuite réextrudé selon les procédés classiques d'extrusion. Une couche de PET peut par exemple être broyée, regranulée et extrudée afin de réaliser des films biorientés. Une deuxième bobineuse peut être utilisée pour récupérer la deuxième couche 103. Dans le cas d'une deuxième couche 103 en PVDC ou PVDF, un recyclage selon le procédé décrit dans le brevet européen EP1232204B1 peut être envisagé, une fois la partie solvant éliminée.

Recyclage du film et film recyclé

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de recyclage de la couche 102 du film multicouche, séparée de la couche 103 à leur interface 104 par le procédé de séparation des couches d'un film multicouche, dans lequel la couche 102 est recyclée.

Selon encore un autre de ses aspects, l'invention concerne un film polymère, de préférence polyester, et préférentiellement encore PET, recyclé, notamment par le procédé selon l'invention, à partir d'un film multicouche comprenant au moins une couche polymère différente du film recyclé et comprenant un polluant tel que le chlore, caractérisé en ce que la teneur en polluant dans le film recyclé, est inférieure ou égale à 100 ppm ; de préférence inférieure ou égale à 50 ppm et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 30 ppm.

EXEMPLES

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif. Les exemples 1 à 4 sont conformes à l'invention, et les exemples 5 et 6 sont donnés à titre de comparaison.

Le tableau 1 présente les valeurs d'absorbance d'un film de PET et de deux films de PVDC d'épaisseurs différentes, à différentes longueurs d'ondes caractéristiques de certains lasers à excimères. Les données pour le film de PET et pour l'un des films de PVDC (5-6 μm) sont obtenues des mesures présentées à la figure 2.

Le tableau 2 présente les valeurs de transmittance, d'absorbance et la valeur du coefficient d'absorption de couches de PVDC d'épaisseurs différentes, telles qu'utilisées dans les exemples 1 à 4. L'absorption du PVDC pour des épaisseurs de 4, 2 et 1 μm sont également représentées à la figure 3 pour les longueurs d'onde suivantes : 248, 308 et 355 nm. Le graphique de la figure 3 comporte également les courbes d'absorbance du PET et du PVDC de la figure 2.

Le tableau 3 ci-dessous résume les principaux paramètres et résultats des exemples 1 à 3.

Le tableau 4 ci-dessous présente des valeurs du seuil d'ablation pour du PET issues de la littérature.

Exemple 1 : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$, avec une couche de PVDC de 1 μm d'épaisseur

Le film multicouche

Un premier exemple de l'invention porte sur un film multicouche composé d'une première couche 102 de PET d'une épaisseur de 12 μm , surmontée d'une deuxième couche 103 de PVDC, d'une épaisseur de 1 μm . Une couche intermédiaire d'adhésif comprenant du polyester, présentant une épaisseur de 0,5 μm , et obtenue par un procédé de coextrusion, se situe à l'interface des couches de PET et de PVDC. Cette couche intermédiaire contient majoritairement un copolyester polydiméthylol cyclohexyl téréphtalate, et du polyéthylène téréphtalate. Le film multicouche est connu sous le nom commercial de Lumirror® 22.00

Les spectres d'absorption d'un film monocouche de PET de 12 μm et d'un film de PVDC déposé un procédé de dip-coating sur un substrat en verre Suprasil™ sont représentés à la figure 2. La courbe en gris clair représente le film PET, et la courbe la plus à gauche en gris foncé représente le film de PVDC. L'épaisseur de la couche de PVDC est de l'ordre de 5 à 6 μm d'épaisseur. L'appareil utilisé pour réaliser ces spectres

d'absorption est un spectrophotomètre fonctionnant en mode « double faisceau » de la marque Perkin-Elmer (modèle Lambda 900). Le pilotage de l'instrumentation et les acquisitions sont gérés par le logiciel UV Winlab. Toutes les mesures d'absorption ont été réalisées avec les mêmes paramètres : gamma spectrale d'analyse de 1000 à 300 nm, temps
 5 d'intégration de 0.2s, intervalle de mesure de 1nm et largeur de fente donnant une résolution de 1nm.

Mise en œuvre du procédé

La face du film comprenant la couche de PVDC est exposée face à un laser KrF pulsé
 10 émettant une lumière de longueur d'onde λ égale à 248 nm. La puissance du faisceau laser est réglée à 30mJ pour une fréquence de 10Hz, et la taille de faisceau est de 1cm^2 . La durée d'impulsion du laser τ_{las} est de 20 ns. Différentes durées d'irradiation du film sont testées : 5, et 10 secondes, correspondant respectivement à 50 et 100 tirs. La couche de PVDC se décolle de la couche de PET après une exposition de 3 secondes sous le faisceau laser,
 15 visible par l'apparition d'une pellicule jaune. Cette pellicule jaune correspond au film de PVDC, qui se dissocie facilement de la couche de PET par un léger frottement.

A 248 nm, l'absorbance A_1 de la couche de PET est supérieure à 2 (voir figure 2 et 3, et tableaux 1 et 2), et l'absorbance A_2 de la couche de PVDC est de 0.07.
 20

Le tableau 3 résumé les paramètres utilisés dans la mise en œuvre du procédé pour cet exemple 1. La fluence à l'interface F_i est de 25,7 mJ/cm², et est inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} du PET (voir tableau 4).

25 La courte durée d'impulsion du laser τ_{las} (20ns) implique des effets thermiques limités dans le temps, par exemple d'une durée inférieure à 100ns. La conductivité thermique du PET est faible. Cela implique une faible diffusion thermique dans le matériau. La diffusivité thermique ϕ_{th} (cm²/s) est donnée par la relation

$$\phi_{\text{th}} = \frac{K_{\text{th}}}{\rho \cdot C_p}$$

30 avec K_{th} la conductivité thermique, de $2,56 \cdot 10^{-3}$ W/cm/K pour le PET à 280 °C (proche de la température de fusion du PET de 256 °C), C_p la capacité calorifique, égale à 2,033 J/g/K pour le PET (état fondu), et ρ la densité (égale à 1,395 g/cm³ pour le PET à l'état solide, et à 1,220 g/cm³ pour le PET à l'état fondu).

La diffusivité thermique est ainsi de l'ordre de $0,90 \times 10^{-3}$ à $1,03 \times 10^{-3}$ cm²/s. La
 35 longueur de diffusion thermique D_{th} , qui est la distance parcourue par l'onde thermique

pendant la durée τ_{las} dans un matériau de diffusivité thermique ϕ_{th} , peut être déterminée. Le transport de chaleur dans la matière est donné par la relation suivante :

$$D_{th} = 2\sqrt{\phi_{th} \cdot \tau_{las}}$$

La longueur de diffusion thermique D_{th} est donc de l'ordre de 85 à 91 nm.

- 5 Il y a donc une élévation importante de température en extrême surface ($p = 1/\alpha \sim 56$ nm, avec $\alpha = 1,779 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 248 nm) pendant un temps très court ($< 100\text{ns}$) et il y a une faible diffusion thermique ($D_{th} = 85\text{-}91$ nm). On a donc un traitement localisé qui permet de casser des liaisons entre le PET/PVDC sans dégradation en profondeur du PET. Les effets thermiques hors du volume irradié sont en général négligés. C'est aussi le cas pour
- 10 de nombreux polymères.

Mesure de la présence de chlore dans la couche de PET

- Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour détecter la présence de chlore dans la couche du PET, pouvant provenir de la contamination par la couche de PVDC lors de
- 15 l'irradiation selon le procédé objet de l'invention.

- Parmi celles-ci, des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été réalisées. La méthode XPS permet une analyse chimique de la surface de la couche de PET, sur une épaisseur de l'ordre de 5 nm. Les figures 4A, 4B et 4C illustrent les résultats
- 20 obtenus pour l'exemple 1. Les mesures XPS sont réalisées sous ultravide (7×10^{-8} Pa), avec une source X en aluminium (Al K) émettant à 1486,6 eV (générateur CLAM 4). Les photoélectrons émis par l'échantillon sont ensuite analysés en énergie par un analyseur hémisphérique à énergie constante. Pour la détermination de la composition de surface, un large domaine d'énergie (0-1300 eV) est tout d'abord enregistré avec une énergie
- 25 d'analyse constante de 50 eV et un pas de 0,5 eV. Pour la quantification, chaque pic caractéristique d'un élément est ensuite enregistré séparément avec une énergie d'analyse de 20 eV et un pas de 0,1 eV.

- Sur les figures 4A à 4C, la courbe en noir représente un film PET/PVDC non traité,
- 30 et la courbe en gris représente le film de l'exemple A après traitement par le procédé selon l'invention. Sur la figure 4A, il est observé que le pic de chlore disparaît après le traitement laser selon le procédé objet de l'invention. Sur la figure 4B, qui constitue un extrait de la figure 4A correspondant au pic de carbone, on observe la disparition de l'épaule attribué aux liaisons C-Cl (vers 288 eV). Le pic à 285 eV correspond aux liaisons C-C et
- 35 C-H. Sur la figure 4C, représentant le pic du chlore visible sur la figure 4A, on observe la disparition du pic après traitement laser. La quantification des mesures XPS sur le film avant traitement laser aboutit à une concentration en chlore de l'ordre de 24% atomique.

Après traitement laser, il n'y a plus de chlore. Il n'y a donc plus de PVDC dans le film multicouche, et aucune contamination du PET par le chlore.

Parmi les autres méthodes qu'il est possible d'utiliser pour estimer la présence de chlore dans la couche de PET, on peut citer par exemple :

- des méthodes optiques visant à mesurer indirectement la présence de chlore, basée sur la comparaison des spectres d'absorption de films multicouches, avant et après traitement par le procédé selon l'invention, et des spectres de PET ;
- des méthodes utilisant la spectroscopie d'absorption dans l'infra-rouge (ATR), et comparant les courbes obtenues pour des films multicouches avant et après traitement par le procédé selon l'invention ;
- des méthodes utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), et comparant les courbes obtenues pour des films multicouches avant et après traitement par le procédé selon l'invention ;
- des méthodes chimiques de dosage du chlore par chromatographie ionique avec ou sans suppression chimique couplée à différents détecteurs (UV, conductimétrie ou ampérométrie).

Exemple 2 : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm, avec une couche de PVDC de 2 μm d'épaisseur

Ce deuxième exemple de l'invention diffère du premier en ce que l'épaisseur de la deuxième couche de PVDC est de 2 μm . La face du film comprenant la couche de PVDC est exposée face à un laser excimère KrF pulsé émettant une lumière de longueur d'onde λ égale à 248 nm. L'énergie du faisceau laser est fixée à 31 mJ pour une fréquence de 10Hz, et la taille de faisceau est de 1cm². La durée d'impulsion du laser τ_{las} est de 20 ns. Différentes durées d'irradiation du film sont testées : 5, 10 et 15 secondes, correspondant respectivement à 50, 100 et 150 tirs. A chaque fois, un décollement de la couche de PVDC de la couche de PET se produit, visible par l'apparition d'une pellicule jaune à la surface de l'échantillon. Cette pellicule jaune correspond au film de PVDC, qui se dissocie facilement de la couche de PET par un léger frottement.

Le tableau 3 résumé les paramètres utilisés dans la mise en œuvre du procédé pour cet exemple 2. La fluence à l'interface F_i est de 21,7 mJ/cm², et est inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} du PET (voir tableau 4).

A 248 nm, l'absorbance A_1 de la couche de PET est supérieure à 2 (voir figure 2 et 3, et tableaux 1 et 2), et l'absorbance A_2 de la couche de PVDC est de 0,15.

Comme pour l'exemple 1, il n'y pas de contamination de la couche de PET par le chlore, selon les résultats de mesures XPS effectuées en utilisant la méthode décrite ci-dessus pour l'exemple 1.

Exemple 3 : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm, avec une couche de PVDC de 4 μm d'épaisseur

10

Ce troisième exemple de l'invention diffère des exemples 1 et 2 en ce que l'épaisseur de la deuxième couche de PVDC est de 4 μm . La face du film comprenant la couche de PVDC est exposée face à un laser excimère KrF pulsé émettant une lumière de longueur d'onde λ égale à 248 nm. L'énergie du faisceau laser est réglée à 41 mJ pour une fréquence de 10Hz, et la taille de faisceau est de 1cm². La durée d'impulsion du laser τ_{las} est de 20 ns. Différentes durées d'irradiation du film sont testées : 5, 10 et 15 secondes, correspondant respectivement à 50, 100 et 150 tirs. Un décollement de la couche de PVDC de la couche de PET se produit pour les différents temps d'exposition appliqués, visible par l'apparition de la pellicule jaune à la surface de l'échantillon. Un léger frottement suffit à dissocier les deux couches.

20

Le tableau 3 résumé les paramètres utilisés dans la mise en œuvre du procédé pour cet exemple 3. La fluence à l'interface F_i est de 20 mJ/cm², et est inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} du PET (voir tableau 4).

25

A 248 nm, l'absorbance A_1 de la couche de PET est supérieure à 2 (voir figure 2 et 3, et tableaux 1 et 2), et l'absorbance A_2 de la couche de PVDC est de 0,31.

Comme pour les exemples 1 et 2, il n'y pas de contamination de la couche de PET par le chlore du PVDC, selon les résultats de mesures XPS effectuées selon en utilisant la méthode décrite ci-dessus pour l'exemple 1.

30

Exemple 4 : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm, avec une couche de PVDC de 2 μm d'épaisseur, sans couche d'adhésif intermédiaire

35

Ce quatrième exemple diffère de l'exemple 2 uniquement en ce que le film multicouche ne comprend pas de couche d'adhésif entre la couche de PET et la couche de PVDC. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'exemple 2.

5 Un décollement de la couche de PVDC de la couche de PET se produit dès 5 secondes de traitement, correspondant à 50 tirs laser. Ce décollement est visible par l'apparition d'une pellicule jaune à la surface de l'échantillon. Cette pellicule jaune correspond au film de PVDC, qui se dissocie facilement de la couche de PET par un léger frottement.

10

Aucune contamination de la couche de PET par le chlore n'est observable, selon les résultats de mesures XPS effectuées en utilisant la méthode décrite ci-dessus pour l'exemple 1.

15 **Exemple 5 donné à titre comparatif : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 193$ nm**

Cet exemple est donné à titre de comparaison. Un film multicouche composé d'une couche de PET d'environ de 12 μm surmontée d'une couche de PVDC est utilisé. La
20 couche de PVDC présente une épaisseur de 2 μm . La face du film comprenant la couche de PVDC est exposée face à un laser ArF pulsé émettant une lumière de longueur d'onde λ égale à 193 nm. Le laser a une fréquence de 10 Hz, et l'énergie initiale du faisceau laser est du même ordre de grandeur que dans les exemples 1 à 4. La taille de faisceau est de 0,1 cm^2 . La durée d'impulsion du laser τ_{las} est de 10 ns. Le faisceau lumineux est totalement
25 absorbé par le PVDC, et on observe une ablation du PVDC couche par couche, puis une ablation du PET. Le film PET/PVDC est entièrement détruit après 170 à 180 tirs laser, correspondant à une vitesse d'ablation d'environ 15 tirs/ μm .

A cette longueur d'onde, l'absorbance A_2 de la couche de PVDC est supérieure à 0,7,
30 et $A_1 - A_2$ est inférieure à +0,5 (voir figure 3).

Le même phénomène d'ablation est observé pour un film multicouche équivalent, dans lequel la couche de PVDC a une épaisseur 4 μm .

35

Exemple 6 donné à titre comparatif : Film multicouche PET/PVDC irradié à une longueur d'onde $\lambda = 355$ nm

Le même film que celui de l'exemple 5 est utilisé dans cet exemple. Un laser cristallin Nd :YAG triplé est mis en œuvre. A cette longueur d'onde, les deux polymères sont transparents. Aucun décollement de surface n'est observé.

TABEAU 1

Matériau	Absorption A en fonction de la longueur d'onde λ				Epaisseur (μm)	Référence
	193 nm	248 nm	308 nm	355 nm		
PET	> 2	> 2	1.86	0.07	12	Labo – Film Toray
PVDC	> 2	0.46	0.17	0.12	5-6	Labo - film dip-coating
	> 1.5	0.45	0.28	0.2	5.9	Sheu et al. ⁽⁷⁾

10

TABEAU 2

Longueur d'onde λ (nm)		193	248	308	355
Coefficient d'absorption $\alpha \cdot 10^5$ (cm^{-1})		> 5.943	1.779	1.108	0.783
Transmission T en fonction de l'épaisseur	5.9 μm	< 0.03	0.35	0.52	0.63
	4 μm	-	0.49	0.64	0.73
	2 μm	-	0.70	0.80	0.85
	1 μm	-	0.83	0.89	0.92
Absorption A en fonction de l'épaisseur	5.9 μm	> 1.5	0.45	0.28	0.20
	4 μm	-	0.31	0.19	0.13
	2 μm	-	0.15	0.10	0.06
	1 μm	-	0.07	0.05	0.03

TABEAU 3

Echantillon (film multicouches)	Valeurs théoriques	Valeurs expérimentales (taux de répétition du laser f = 10 Hz)			
	Transmittance	E_0 (mJ)	E (mJ)	Tps (s)	Dissociation des couches
PET/PVDC, 2 μm Exemple 2	0.7	31	21.7	5, 10 et 15	OK
PET/PVDC, 1 μm Exemple 1	0.83	31	25.7	5 et 10	OK
PET/PVDC, 4 μm Exemple 3	0.49	41	20	5, 10 et 15	OK

TABEAU 4

F_{Abla} (mJ/cm^2) du PET extrait de la littérature : Petit et al. ⁽⁴⁾ , Rossier et al. ⁽⁵⁾ , Heitz et al. ⁽⁶⁾	Longueur d'onde λ du laser (nm)	
	193 nm	248 nm
	23 - 32	32 - 40

15

Liste de références bibliographiques citées dans la description :

(1) S. Petit, P. Laurens, J. Amouroux, F. Arefi-Khonsari, « Préparation de surface du PET par laser excimère avant métallisation par l'aluminium », Ecole CNRS, LASERAP'4, 1-5 Octobre 2001, Les Hauts de Marquay, France.

20

⁽²⁾ P. Laurens, S. Petit, F. Arefi-Khonsari, « Study of PET surfaces after laser or plasma treatment: surface modification and adhesion properties towards Al deposition », *Plasma Poly.* 8 (2003) 281.

5

⁽³⁾ Granier « Photoablation et modifications de surface de polymères à l'aide du rayonnement UV-lointain », thèse de doctorat Université Bordeaux 1989.

⁽⁴⁾ S. Petit, P. Laurens, M.G. Bathes-Labrousse, J. AMouroux, F. Aréfi-Khonsari .
10 “Al/PET adhesion: role of an excimer laser pretreatment of PET prior to aluminum thermal evaporation”, *Journal of Adhes. Science and Technology.* 17 (2003), pp 353-368.

⁽⁵⁾ J.S. Rossier, P. Bercier, A. Schwarz, S. Loridant, H. H. Girault. „Topography, Crystallinity and Wettability of Photoablated PET Surfaces”, *Langmuir* 15 (1999), 5173-
15 5178.

⁽⁶⁾ J. Heitz, E. Arenholz, T. Kefer, D. Bäuerle, H. Hibst, A. Hagemeyer, “Enhanced Adhesion of Metal Films on PET after UV-Laser Treatment”, *Appl. Phys. A* 55 (1992), 391.

20

⁽⁷⁾ L. Sheu, K. Imen, S.D. Allen, « Real-time monitoring of laser photochemical reactions of polyvinylchloride », *J. Appl. Polymer Sci.* 77 (2000) 59-63.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le recyclage d'un film multicouche,
ce film multicouche comprenant :
 - une première couche (102) et une deuxième couche (103) séparées par une interface (104) ;
 - la première couche (102) comprenant un polymère P_1 d'absorbance A_1 et d'épaisseur e_1 comprise entre 1 μm et 500 μm , de préférence entre 4 μm et 300 μm ; et
 - la deuxième couche (103) comprenant un polymère P_2 d'absorbance A_2 et d'épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 200 μm , de préférence entre 0,2 μm et 100 μm ;
 ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
 - (A) le positionnement du film multicouche de telle sorte que la deuxième couche (103) soit face à une source de lumière pulsée de haute énergie, de préférence un laser ;
 - (B) l'irradiation du film multicouche par la source de lumière pulsée de haute énergie, cette source de lumière
 - émettant un faisceau de lumière (101) de longueur d'onde λ choisie de telle sorte que $A_1 - A_2 \geq +0,5$ et que $A_2 \leq 0,7$; et
 - ayant une durée d'impulsion d inférieure ou égale à 500 ns, de préférence inférieure ou égale à 100 ns ;
 de telle sorte que la fluence F_i à l'interface (104) soit suffisante pour dissocier les première et deuxième couches (102, 103) au niveau de ladite interface (104), et soit inférieure au seuil d'ablation F_{Abla} de P_1 ; et
 - (C) la séparation des première et deuxième couches (102, 103) du film multicouche pour le recyclage d'au moins la première couche (102).
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polymère P_1 de la première couche (102) du film multicouche est du polyéthylène téréphtalate PET, et le polymère P_2 de la deuxième couche (103) est du polychlorure de vinylidène PVDC, du polychlorure de vinyle PVC, du polyfluorure de vinylidène PVDF, ou du polyfluorure de vinyle PVF.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la deuxième couche (103) comprend du PVDC ou du PVC, et a une épaisseur e_2 comprise entre 0,1 μm et 10 μm .

4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la deuxième couche (103) comprend du polyfluorure de vinylidène PVDF.

5 5. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la deuxième couche (103) comprend du polyfluorure de vinyle PVF.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le nombre d'impulsions lors de l'irradiation du film multicouche est compris entre 20 et 200 pour une même unité de surface, de préférence entre 50 et 150.

10

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la longueur d'onde λ du faisceau de lumière (101) de la source de lumière pulsée de haute énergie est comprise entre 220 nm et 315 nm et dans lequel l'absorbance $A_1 \geq 1$ et l'absorbance $A_2 \leq 0,5$.

15 8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fluence F_i à l'interface (104) est comprise entre 10 et 30 mJ.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'interface (104) comprend une couche ayant une fonction adhésive, obtenue par coextrusion, par colamination ou par enduction.

20

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'irradiation du film multicouche est effectuée par un balayage du film selon une direction transversale dudit film multicouche par le faisceau de lumière (101).

25

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le film multicouche est irradié sur toute sa largeur au moyen d'une rampe de lumière dérivant de la division de la source de lumière pulsée de haute énergie.

30 12. Procédé de recyclage d'une couche (102) d'un film multicouche, séparée d'une autre couche (103) à leur interface (104) par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ladite couche (102) est recyclée.

13. Film polymère de préférence polyester, et préférentiellement encore PET, recyclé, notamment par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, à partir d'un film multicouche comprenant au moins une couche polymère différente du film recyclé et comprenant un polluant, tel que le chlore, caractérisé en ce que la teneur en

35

polluant dans le film recyclé, est inférieure ou égale à 100 ppm ; de préférence à 50 ppm et plus préférentiellement encore à 30 ppm.

1 / 3

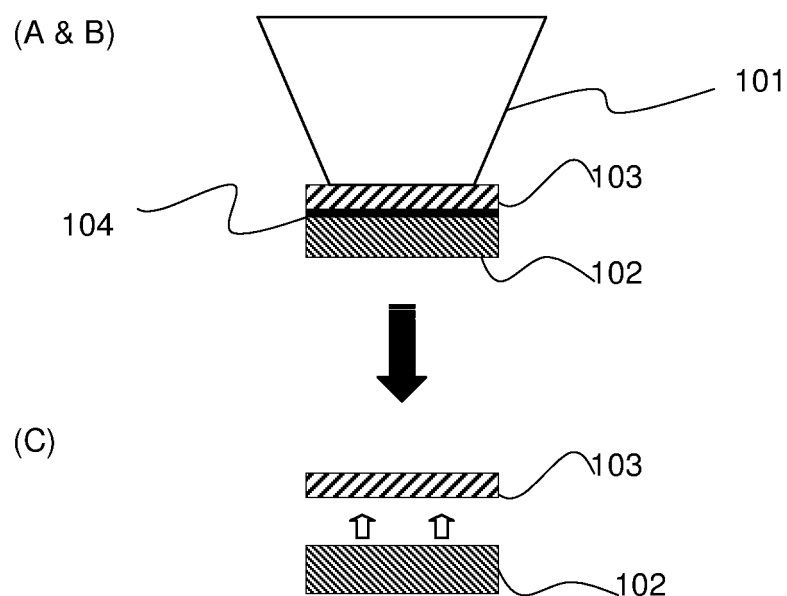


FIG. 1

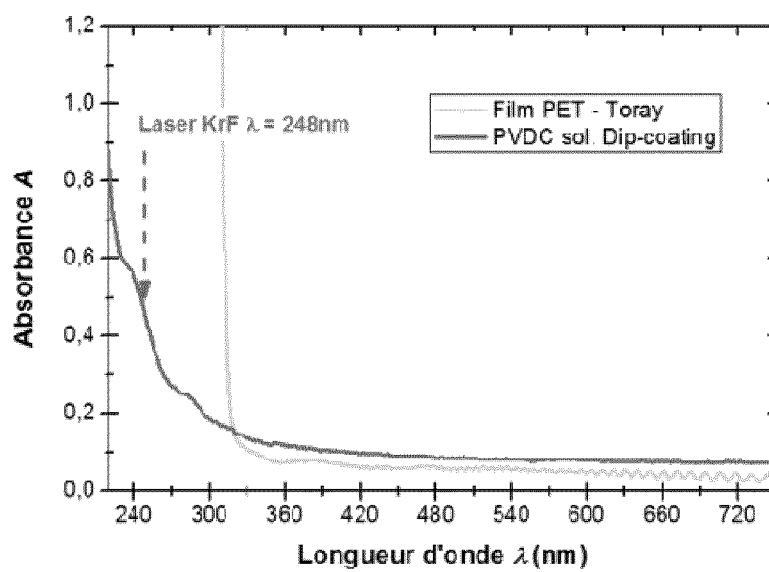


FIG. 2

2 / 3

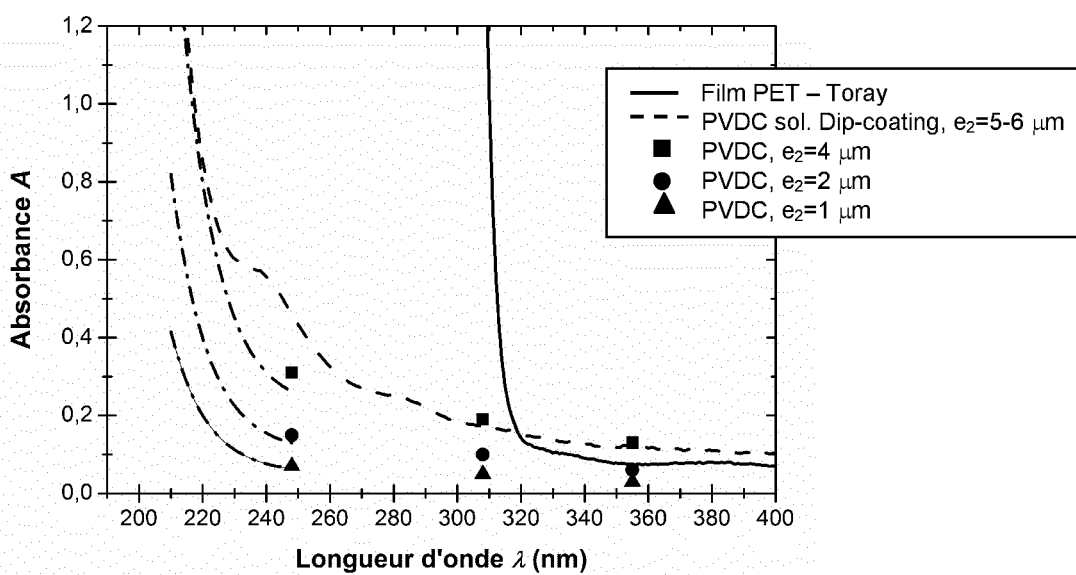


FIG. 3

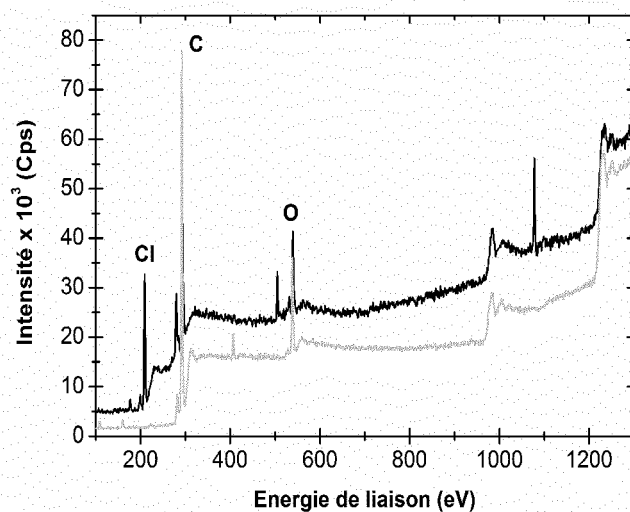


FIG. 4A

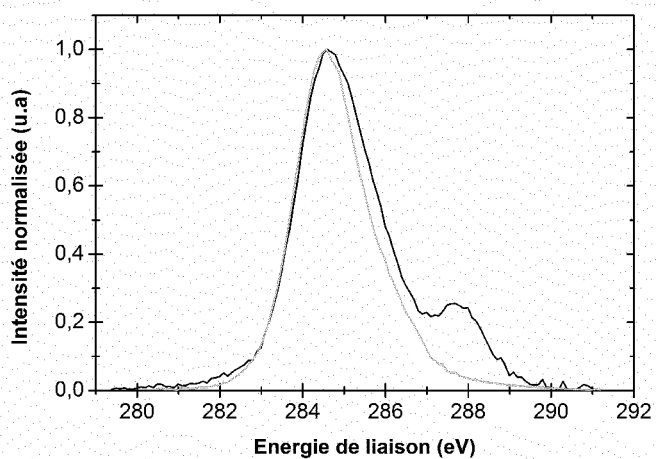
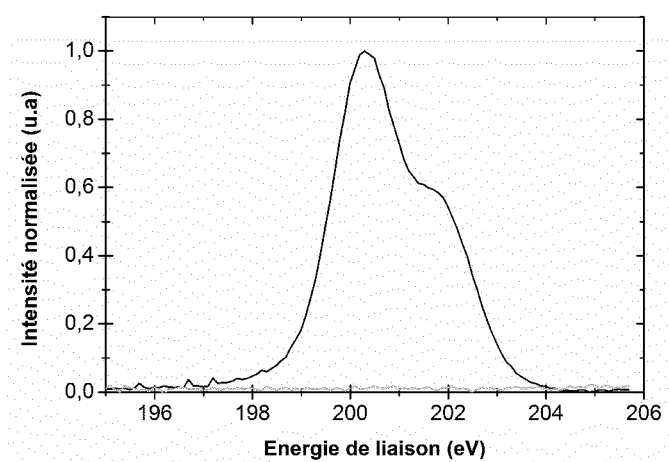


FIG. 4B

3 / 3

**FIG. 4C**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 760287
FR 1162563

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 194 109 A (YAMADA TOYOKAZU [JP]) 16 mars 1993 (1993-03-16) * colonne 4, ligne 10 - ligne 14 * * colonne 4, ligne 60 - ligne 63 * -----	1-12	C08J11/06 B26F3/16 B32B43/00 B32B27/08 C08J5/18 B29B17/00
A	JP 2008 149477 A (TOYOTA MOTOR CORP) 3 juillet 2008 (2008-07-03) * abrégé; figure 3 * -----	1-12	
A	WO 97/46459 A1 (KRAFT FOODS INC [US]; ARKINS THOMAS D [US]; ALBAUM GARY J [US]) 11 décembre 1997 (1997-12-11) * page 2, ligne 15 - ligne 19 * -----	1-12	
A	DE 10 2008 036713 A1 (TECH UNI CAROLO WILHELMINA ZU [DE]) 11 février 2010 (2010-02-11) * alinéa [0022] * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B29B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 août 2012		Kujat, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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			

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 760287
FR 1162563

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-12

Procédé pour le recyclage d'un film multicouche, ce film multicouche comprenant : une première couche (102) et une deuxième couche (103) séparées par une interface (104) ; la première couche (102) comprenant un polymère P1 ; et la deuxième couche (103) comprenant un polymère P2 ; ledit procédé comprenant les étapes suivantes : (A) le positionnement du film multicouche de telle sorte que la deuxième couche (103) soit face à une source de lumière pulsée de haute énergie, de préférence un laser ; (B) l'irradiation du film multicouche par la source de lumière pulsée de haute énergie, cette source de lumière émettant un faisceau de lumière (101) de telle sorte que la fluence F, à l'interface (104) soit suffisante pour dissocier les première et deuxième couches (102, 103) au niveau de ladite interface (104), et (C) la séparation des première et deuxième couches (102, 103) du film multicouche pour le recyclage d'au moins la première couche (102).

2. revendication: 13

Film polymère recyclé, notamment par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, à partir d'un film multicouche comprenant au moins une couche polymère différente du film recyclé et comprenant un polluant caractérisé en ce que la teneur en polluant dans le film recyclé, est inférieure ou égale à 100 ppm.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général. Ces inventions sont les suivantes:

Invention 1 - Revendications 1 - 12;

Invention 2 - Revendication 13.

Les seules caractéristiques communes aux deux inventions sont les caractéristiques communes des revendications 1 et 13, un film polymère multicouche. Néanmoins, ces caractéristiques sont déjà connues de l'art antérieur, comme décrit dans le document D1 (US5194109), qui décrit un film polymère multicouche (colonne 3, ligne 4: "multi-layer plastic ... film").

Ces caractéristiques sont également utilisées pour résoudre le problème de recyclage des films polymères plastiques multicouches (D1, titre: "method for recovering"), comme indiqué sur la page 1, lignes 9 et 10 de la demande. Le problème général ne peut donc pas être considéré comme constituant un seul concept inventif général entre les différentes inventions. Ainsi, ces caractéristiques ne peuvent pas être considérées

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 760287
FR 1162563

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

comme des caractéristiques techniques particulières.

Les caractéristiques restantes des deux inventions résolvent deux problèmes différents grâce à des caractéristiques techniques particulières différentes:

Le problème à résoudre par la première invention (revendication 1) est celui de provoquer une association des deux couches (page 10, lignes 15 à 17 de la demande). Les caractéristiques qui résolvent ce problème sont (A) le positionnement du film multicouche de telle sorte que la deuxième couche soit face à une source de lumière pulsée de haute énergie, de préférence un laser ; (B) l'irradiation du film multicouche par la source de lumière pulsée de haute énergie, cette source de lumière émettant un faisceau de lumière (101) de longueur d'onde Λ choisie de telle sorte que $A1 - A2 \geq 0,5$ et que $A2 \leq 0,7$; et ayant une durée d'impulsion d inférieure ou égale à 500 ns; de telle sorte que la fluence F , à l'interface (104) soit suffisante pour dissocier les première et deuxième couches (102, 103) au niveau de ladite interface (104), et soit inférieure au seuil d'ablation F_{Abl} du premier polymère; et (C) la séparation des première et deuxième couches du film multicouche pour le recyclage d'au moins la première couche. Ces caractéristiques sont donc considérées comme étant les caractéristiques techniques particulières de la première invention.

Le problème à résoudre par la deuxième invention (revendication 13) est celui de préciser la composition d'un film multicouche. Les caractéristiques qui résolvent ce problème sont un film polymère recyclé à partir d'un film multicouche comprenant au moins une couche polymère différente du film recyclé et comprenant un polluant où la teneur en polluant dans le film recyclé est inférieure ou égale à 100 ppm. Ces caractéristiques sont donc considérées comme étant les caractéristiques techniques particulières de la deuxième invention.

Étant donné que les problèmes à résoudre par les deux inventions et les caractéristiques qui résolvent ces problèmes sont différents, les différentes caractéristiques techniques ne peuvent être considérés comme des caractéristiques techniques particulières identiques ou correspondantes.

La demande ne remplit donc pas les conditions d'unité d'invention.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1162563 FA 760287

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 **10-08-2012**

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 5194109 A	16-03-1993	AUCUN	
JP 2008149477 A	03-07-2008	AUCUN	
WO 9746459 A1	11-12-1997	AU 3225297 A	05-01-1998
		CA 2256436 A1	11-12-1997
		US 6116782 A	12-09-2000
		US 2011002110 A1	06-01-2011
		WO 9746459 A1	11-12-1997
DE 102008036713 A1	11-02-2010	DE 102008036713 A1	11-02-2010
		EP 2313253 A1	27-04-2011
		WO 2010015235 A1	11-02-2010