



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1004474A3

NUMERO DE DEPOT : 9000644

Classif. Internat.: C08L

Date de délivrance : 01 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Juin 1990 à 11h20
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS DE RESINES IMPERMEABLES RENFORCEES AU CHOC A BASE DE COPOLYMERES HYDROLYSES D'ACETATE DE VINYLE ET D'ETHYLENE, COMPLEXES MULTICOUCHES COEXTRUDES A L'INTERVENTION DE CES COMPOSITIONS ET UTILISATION DE TELS COMPLEXES MULTICOUCHES POUR LA CONFECTION DE RESERVOIRS A CARBURANTS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 01 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Compositions de résines imperméables renforcées au choc à base de copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène, complexes multicouches coextrudés à l'intervention de ces compositions et utilisation de tels complexes multicouches pour la confection de réservoirs à carburants

La présente invention concerne des compositions de résines imperméables renforcées aux chocs à base de copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène, ainsi que des complexes multicouches coextrudés à l'intervention de ces compositions (et
5 de polyoléfines) et l'utilisation de tels complexes pour la confection de réservoirs à carburants.

Les copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène, communément appelés copolymères EVOH, constituent des copolymères thermoplastiques à structure semi-cristalline
10 coextrudables avec les polyoléfines et caractérisés essentiellement par leur très bonne imperméabilité aux gaz et aux arômes secs. Des complexes multicouches au sein desquels sont associées des couches à base de polyoléfines, tels que le polyéthylène ou le polypropylène, à une couche en copolymère EVOH trouvent déjà
15 des applications multiples dans le domaine de l'emballage, par exemple pour le conditionnement de produits alimentaires et de médicaments. Néanmoins, pour des applications exigeantes sur le plan de la résistance aux chocs telles que, par exemple, l'emballage de produits toxiques ou volatils, de tels complexes
20 multicouches à base de polyoléfines et de copolymères EVOH sont inutilisables.

La présente invention vise à procurer des compositions de résines à base de copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène qui présentent à la fois une imperméabilité et une
25 résistance aux chocs élevées, ainsi que des complexes multicouches coextrudés à l'intervention de ces compositions (et de polyoléfines) et l'utilisation de tels complexes pour la confection de réservoirs à carburants.

A cet effet, l'invention procure des compositions de
30 résines imperméables renforcées aux chocs à base de copolymères

hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène comprenant, à titre d'additif améliorant la résistance aux chocs, des copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés par greffage d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé.

5 Les copolymères élastomères d'éthylène et de propylène ("copolymères EPR") utilisables pour le greffage par un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé comprennent, en général, au moins 40 % et pas plus de 95 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, le solde étant constitué par
10 des unités monomériques dérivées du propylène. Ils comprennent, de préférence, de 45 à 85 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et de 55 à 15 % molaires d'unités monomériques dérivées du propylène.

Par acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé, on
15 entend désigner aux fins de la présente invention, les acides α, β -éthyléniquement insaturés monocarboxyliques, dicarboxyliques et leurs anhydrides, ainsi que leurs mélanges tels que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'anhydride maléique et leurs
20 mélanges. On donne la préférence aux copolymères EPR greffés par de l'anhydride maléique.

Les copolymères EPR modifiés par un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé ("copolymères EPR modifiés") s'obtiennent, de manière connue, par mise en réaction de
25 copolymères EPR à l'état fondu ou en solution avec un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé en présence d'un peroxyde. Des copolymères EPR modifiés présentant une teneur donnée en greffons dérivés d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé peuvent être obtenus, soit directement par
30 greffage de faibles quantités d'acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé, soit par dilution d'un copolymère EPR modifié par des quantités importantes d'acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé avec du copolymère EPR non modifié. Dans ce dernier cas, on entend par copolymères EPR modifiés, les
35 mélanges de copolymère EPR non modifié et de copolymère EPR modifié.

La teneur pondérale des copolymères EPR modifiés en unités

monomériques dérivées d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé tel que défini ci-dessus est, en général, comprise entre 0,1 et 1,5 % en poids et, de préférence, entre 0,6 et 1,2 % en poids.

5 Les copolymères EPR modifiés utilisables selon la présente invention comprennent donc, en général, de 40 à 95 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, de 60 à 5 % molaires d'unités monomériques dérivées du propylène et de 0,1 à 1,5 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un acide
10 carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé. On donne plus particulièrement la préférence aux copolymères EPR modifiés comprenant de 45 à 85 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, de 55 à 15 % molaires d'unités monomériques dérivées du propylène et de 0,6 à 1,2 % en poids d'unités monomériques
15 dérivées d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé.

La teneur des compositions selon l'invention en copolymère EPR modifié n'est pas particulièrement critique. L'incorporation de faibles quantités de copolymère EPR modifié, de l'ordre de quelques pourcents en poids, permet déjà d'améliorer la résistance aux chocs des objets façonnés par mise en oeuvre à l'état
20 fondu des compositions selon l'invention. Au-delà d'environ 35 % en poids, il n'y a plus de gain significatif en résistance au choc. Les compositions selon l'invention comprennent donc, en général, de 5 à 35 % en poids environ de copolymère EPR modifié
25 et, de préférence, de 15 et 25 % en poids.

Un effet surprenant de la présente invention réside dans le fait que l'incorporation de copolymères EPR modifiés dans les proportions précitées n'entraîne pas une modification significative de l'imperméabilité des copolymères EVOH aux gaz et aux
30 arômes secs.

Un autre aspect surprenant de la présente invention réside dans l'imperméabilité élevée à l'essence pure et aux mélanges essence-alcool des compositions selon l'invention et des complexes multicouches coextrudés à l'intervention de ces
35 compositions et de polyoléfines et, par ailleurs, très largement supérieure à celle de complexes multicouches similaires dans

lesquels la résine barrière est un polyamide.

Par copolymère hydrolysé d'acétate de vinyle et d'éthylène (copolymère EVOH), on entend désigner aux fins de la présente invention, les copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et
5 d'éthylène contenant de 20 à 60 moles % et, de préférence, de 25 à 50 moles % d'unités monomériques dérivées de l'éthylène et ayant un degré d'hydrolyse de 96 % au moins et, de préférence, de 98 % au moins.

Les compositions selon l'invention sont fabriquées avantageusement par mélange de tous les ingrédients en phase fondue
10 dans une extrudeuse avec, le cas échéant, une étape de prémélange à sec.

Les compositions selon l'invention peuvent être mises en oeuvre par tous les procédés classiques de transformation des
15 matières thermoplastiques à l'état fondu, tels que le moulage, l'injection, l'extrusion et la coextrusion. Elles conviennent tout particulièrement pour la coextrusion avec des polyoléfines, telles que le polypropylène et le polyéthylène et, plus particulièrement encore, le polyéthylène haute densité.

La présente invention concerne également des complexes multicouches coextrudés à l'intervention d'une composition selon l'invention (copolymère EVOH renforcé aux chocs) et de polyoléfines, telles que le polyéthylène et le propylène et, plus particulièrement, le polyéthylène haute densité. L'expression
20 "complexe multicouche coextrudé" englobe les complexes multicouches coextrudés-soufflés obtenus par soufflage d'une paraison coextrudée. Pour la réalisation des complexes multicouches coextrudés selon l'invention, on peut faire appel aux techniques usuelles de coextrusion et de coextrusion-soufflage à travers une
30 filière, plate ou ronde, à bloc d'alimentation ("feedblock") ou à multicanaux ("multimanifold"). Ces techniques se caractérisent par le fait que le flux des polymères fondus constitutifs des différentes couches se joignent et cheminent ensemble à l'état fondu avant la sortie de la filière unique. Les complexes
35 multicouches selon l'invention peuvent donc se présenter sous forme de feuilles, de plaques, de tubes, de préformes ou de corps

creux etc.

Il est entendu que chacun des polymères constitutifs des complexes multicouches peut comprendre les additifs usuels utilisés à la mise en oeuvre de ce polymère tels que, par
5 exemple, des stabilisants thermiques, des lubrifiants, des pigments, etc.

Outre une couche en copolymère EVOH renforcé aux chocs et une ou plusieurs couches en polyoléfines, les complexes multicouches selon l'invention comprennent généralement une ou
10 plusieurs couches d'adhésif polymérique destiné à lier entre elles les couches en polyoléfine et en copolymère EVOH renforcé. Pour ce faire, on utilise les adhésifs polymériques usuellement recommandés pour lier des polyoléfines à des copolymères EVOH, tels que les adhésifs extrudables obtenus par copolymérisation ou
15 greffage de molécules polaires sur des chaînes macromoléculaires non polaires. A titre d'exemples non limitatifs de tels adhésifs polymériques, on peut mentionner les adhésifs constitués de copolymères d'éthylène et d'acide acrylique ou encore les polyoléfines, polyéthylène ou polypropylène, modifiées par greffage
20 d'anhydride maléique, la préférence étant donnée aux polyoléfines greffées d'anhydride maléique.

L'épaisseur des couches polymériques constitutives des complexes multicouches selon l'invention et l'épaisseur totale desdites structures n'est pas critique et dépend bien entendu de
25 l'usage auquel on les destine et des niveaux d'imperméabilité et de résistance au choc recherchés. Pour fixer les idées, l'épaisseur totale des complexes multicouches est comprise, en général, entre 0,5 et 7 mm, la ou les couches en polyoléfine ayant des épaisseurs pouvant varier entre 0,2 et 6,5 mm.
30 L'épaisseur de la couche "barrière" est en général comprise entre 50 et 250 microns et celle des couches en polymère adhésif entre 10 et 150 microns.

Les complexes multicouches selon l'invention comprennent donc en général au moins trois couches constituées d'une couche
35 externe en polyoléfine, d'une couche intermédiaire en adhésif polymérique et d'une couche externe constituée d'une composition

selon l'invention (copolymère EVOH renforcé aux chocs). A titre d'exemples non limitatifs de tels complexes à trois couches, on peut mentionner les complexes du type polyoléfine/adhésif polymérique/EVOH renforcé aux chocs et, plus particulièrement encore
5 les complexes du type polyéthylène haute densité/adhésif polymérique/EVOH renforcé aux chocs utilisables, par exemple, pour la fabrication de flacons destinés au conditionnement de produits phytosanitaires ou encore les complexes du type polypropylène/-adhésif polymérique/copolymère EVOH renforcé aux chocs utilisables, par exemple, pour la fabrication de tubes pour le
10 chauffage par le sol.

Dans le cas où le copolymère EVOH renforcé aux chocs ne peut constituer une couche externe suite, par exemple, à sa sensibilité à l'humidité ou à certains acides ou oxydants, les complexes
15 multicouches selon l'invention comprennent généralement cinq couches constitués essentiellement de deux couches externes en polyoléfine pouvant, le cas échéant, contenir des déchets recyclés, d'une couche interne constituée d'une composition selon l'invention (copolymère EVOH renforcé aux chocs) et de deux
20 couches intermédiaires en adhésif polymérique. Des déchets recyclés peuvent, le cas échéant, constituer une ou plusieurs couches distinctes situées entre une couche en polyoléfine et une couche en adhésif polymérique. Dans ce cas, les complexes multicouches peuvent comprendre six couches ou plus.

25 Des complexes multicouches coextrudés particulièrement préférés selon la présente invention comprennent essentiellement deux couches externes en polyoléfine et, plus particulièrement encore en polyéthylène haute densité, une couche interne constituée d'une composition selon l'invention (copolymère EVOH renforcé aux chocs) et deux couches intermédiaires en adhésif
30 polymérique. Comme mentionné précédemment, l'adhésif polymérique est constitué de préférence d'une polyoléfine modifiée par greffage d'anhydride maléique et, plus particulièrement encore, de polyéthylène modifié par greffage d'anhydride maléique.

35 En raison du fait que les compositions selon l'invention et les complexes multicouches coextrudés à l'intervention de telles

compositions et de polyoléfinés présentent une résistance aux chocs et une imperméabilité à l'essence pure et aux mélanges essence-alcool ("gasohols") élevées, elles conviennent tout particulièrement pour la coextrusion-soufflage avec des poly-
5 oléfinés de corps creux destinés au stockage de carburants.

L'utilisation de complexes multicouches coextrudés comprenant essentiellement deux couches externes en polyéthylène haute densité, une couche interne constituée d'une composition selon l'invention (copolymère EVOH renforcé aux chocs) et deux
10 couches intermédiaires en adhésif polymérique pour la confection de réservoirs à carburants, tels que jerrycans et réservoirs pour voitures automobiles, constitue un autre aspect de la présente invention.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer les compositions et les complexes multicouches selon l'invention. Les polymères mis en oeuvre dans les exemples ci-dessous présentent les caractéristiques suivantes :

- copolymère hydrolysé d'acétate de vinyle et d'éthylène (EVOH) :
teneur molaire en éthylène : 32 +/- 2 %; taux d'hydrolyse
20 molaire : > 99,5 %; indice de fluidité ("melt index") :
1.3 g/10 min. à 190°C sous une charge de 2160 g;
- copolymère élastomère d'éthylène et de propylène greffé d'anhydride maléique (EPR modifié) : teneur molaire en unités monomériques dérivées de l'éthylène : environ 83 %; teneur
25 molaire en unités monomériques dérivées du propylène : environ 27 %; teneur pondérale en unités monomériques dérivées de l'anhydride maléique : 0,7 %; indice de fluidité 8,5 g/10 min. à 230°C sous une charge de 10 kg;
- polyamide 12 (PA 12) : polyamide 12 commercialisé par CHEMISCHE
30 WERKE HUELS sous la marque VESTAMID L 2140 ayant un indice de fluidité égal à 35 ml/10 min. mesuré selon la norme ISO 1133.
- polyamide 6 renforcé aux chocs (PA 6 RF) : polyamide 6 renforcé aux chocs commercialisé par BASF sous la marque UTLRAMID KR 4430 dont la viscosité à 240°C et 100 sec⁻¹ s'élève à 1300 Pas.
- 35 - polyéthylène haute densité (PEHD) : polyéthylène haute densité commercialisé par SOLVAY et Cie sous la marque ELTEX B 5920;

indice de fluidité : 0,44-0,50 g/10 min. à 190°C sous une charge de 5 kg;

- adhésif polymérique (ADHESIF) : polyéthylène modifié par greffage d'anhydride maléique commercialisé sous la marque ADMER L 2100 par MITSUI PETROCHEMICAL IND. : indice de fluidité : 1,2g/min. à 190°C selon la norme ASTM D 1238

L'exemple 1, selon l'invention, concerne une composition comprenant 80 % en poids de copolymère EVOH et 20 % en poids de copolymère EPR modifié.

L'exemple 2, de comparaison, concerne une composition constituée à 100 % de copolymère EVOH.

L'exemple 3, de comparaison, concerne une composition constituée à 100 % de polyamide 12 (PA 12).

L'exemple 4, de comparaison, concerne une composition constituée à 100 % de polyamide 6 renforcé aux chocs (PA 6 RF).

Le mélange de copolymère EVOH et de copolymère EPR modifié mis en oeuvre à l'exemple 1 est fabriqué dans une extrudeuse à double vis corotatives interpénétrées, la température à la filière étant comprise entre 200 et 220°C, puis granulé. Les autres polymères "barrière" évalués à titre de comparaison se présentent sous la forme de granules.

1. Evaluation de la résistance aux chocs des compositions.

A partir du mélange selon l'exemple 1 et des polymères "barrière" selon les exemples de comparaison 2 à 4, on a injecté, dans les conditions précisées ci-dessous, des barreaux de 12,7 x 63,5 x 3,2 mm (l x L x h) sur lesquels on a mesuré la résistance aux chocs sur éprouvette entaillée à 23°C et à -40°C selon la norme ISO 180/4A.

Conditions d'injection :

- pression d'injection : 1.500 bars
- pression de maintien : 1000 bars
- vitesse d'injection : 50 mm/sec
- température du moule : 35°C

- température matière : exemple 1 : 235°C
- exemple 2 : 225°C
- exemple 3 : 230°C
- exemple 4 : 260°C

5 Les résultats de la mesure figurent dans le Tableau 1 en annexe.

De la comparaison de ces résultats, il appert que le mélange de copolymères EVOH et EPR modifié contenant 20 % en poids de copolymère EPR modifié (exemple 1) présente une résistance aux chocs, tant à 23°C qu'à -40°C, très largement supérieure à celle d'un copolymère EVOH (exemple 2, de comparaison) ou d'un polyamide 12 (exemple 3, de comparaison) utilisés seuls et, par ailleurs, du même ordre de grandeur que celle d'un polyamide 6 renforcé aux chocs (exemple 4, de comparaison).

15 2. Evaluation de l'imperméabilité aux carburants des compositions.

Dans cette série d'essais, on a évalué l'imperméabilité des compositions selon les exemples 1, 2 et 4 à l'essence pure normalisée (suivant la norme ECE 34) et au mélange essence normalisée/méthanol 90/10 en volume.

20 La cellule de mesure utilisée à cet effet est constituée d'une bride latérale métallique d'une hauteur utile de 55mm sur laquelle sont fixées deux plaques carrées injectées sur une presse à injection à partir des compositions selon les exemples 1, 2 et 4, ayant une épaisseur de 1,2 mm et un côté de 120 mm.

25 Les conditions d'injection des plaques ont été les suivantes :

- pression d'injection : 1600 bars
- pression de maintien : 1400 bars
- vitesse d'injection : 80 mm/sec
- température du moule : 35°C
- 30 - température matière : exemple 1 : 245°C
- exemple 2 : 220°C
- exemple 4 : 260°C

35 Ces plaques sont montées de telle façon que la surface des plaques exposée aux carburants s'élève à 90 x 90 mm². Une fois la cellule remplie du carburant à tester (volume du carburant : 400 ml) et les plaques scellées, celle-ci est placée dans une

enceinte conditionnée à 40°C.

Après une période de mise en régime dont la durée dépend du matériau à tester, on observe que les valeurs de la perte de poids journalière de la cellule (exprimées en mg/jour) deviennent constantes. Dès le régime constant atteint, on mesure régulièrement et porte en diagramme la perte de poids de la cellule en mg (ordonnée) en fonction du temps en jours (abscisse). Le coefficient angulaire de la droite obtenue par régression linéaire sur les points expérimentaux fournit une mesure de l'imperméabilité (perte de poids journalière, exprimée en mg, de la cellule pour une surface totale exposée de 16.200 mm² et une épaisseur de 1,2 mm).

Le Tableau 2 en annexe fournit les valeurs moyennes pour 3 mesures de l'imperméabilité des compositions selon l'exemple 1 et les exemples de comparaison 2 et 4.

La comparaison des résultats montre la supériorité de la composition selon l'invention sur le plan de l'imperméabilité aux mélanges essence-méthanol par comparaison avec un polyamide renforcé aux chocs.

3. Evaluation de l'imperméabilité aux carburants de complexes multicouches à base de compositions selon l'invention et de polyoléfines.

Dans cette série d'essais, on a évalué l'imperméabilité à l'essence normalisée (suivant la norme ECE 34) et au mélange essence normalisée/méthanol 90/10 (en volume) de flacons multicouches ayant une contenance de 1 litre et pesant en moyenne 130 g (dit de type phytosanitaire), fabriqués sur une machine de coextrusion-soufflage. Les flacons à cinq couches de structure symétrique évalués présentent deux couches externes en PEHD, une couche centrale en résine "barrière" selon les exemples 1, 2 ou 3 et des couches adhésives intermédiaires en polymère adhésif (définitions : cf. ci-dessus).

Les températures à la filière des différents polymères constitutifs des flacons à cinq couches coextrudés-soufflés ont été les suivantes :

PEHD : 220°C (exemples 1, 2 et 3)

Adhésif polymérique : 185°C (exemples 1, 2 et 3)

Mélange EVOH/EPR modifié : 220°C (exemple 1, selon l'invention)

EVOH : 175°C (exemple 2, de comparaison)

5 PA 12 : 220°C (exemple 3, de comparaison)

La valeur moyenne (8 mesures) de l'épaisseur des couches des flacons multicouches coextrudés-soufflés évalués ci-après s'élevait à :

couche externe en PEHD : 1030 microns +/- 40 microns

10 couche externe opposée en PEHD : 570 microns +/- 35 microns

couches adhésives : 40 microns +/- 5 microns

couches en résines " barrière" : 105 microns +/- 5 microns

A partir de chacune des compositions selon les exemples 1, 2 et 3, on a fabriqué cinq flacons coextrudés-soufflés. A titre de
15 comparaison, on a également fabriqué cinq flacons monocouches en PEHD de même contenance dont l'épaisseur des parois s'élevait à 1800 microns +/- 5 microns, c'est-à-dire d'une épaisseur totale identique à celle des parois des flacons multicouches (exemple 5, de comparaison).

20 Chacun de ces flacons a été rempli du carburant à tester et conditionné à 40°C. L'évaluation de l'imperméabilité des flacons s'est effectuée de manière identique à celle des plaques monocouches, à savoir pesée (avec une précision de 1 mg) des flacons en fonction du temps et, dès la perte de poids journalière
25 devenue constante, relevé des points expérimentaux permettant d'évaluer le coefficient angulaire de la droite. Le Tableau 3 en annexe fournit les résultats de l'évaluation de l'imperméabilité (moyenne de cinq mesures) des flacons, exprimée en mg/jour (perte de poids journalière, exprimée en mg, des flacons).

30 La comparaison des résultats montre le gain très substantiel en imperméabilité à l'essence pure et aux mélanges essence-alcool que procurent les complexes multicouches selon l'invention (exemple 1) par comparaison avec des complexes multicouches à base de polyamide 12 (exemple 3, de comparaison) dont l'imper-
35 méabilité aux mélanges essence-alcool est à peine plus élevée que celle de flacons monocouches en PEHD de même épaisseur totale (exemple 5, de comparaison).

TABLEAU I

N° de l'exemple	Résistance aux chocs; J/m (norme ISO 180/4A)	
	à 23°C	à -40°C
1	> 1000	255
2 (R)	20	15
3 (R)	280	70
4 (R)	> 1000	290

TABLEAU II

N° de l'exemple	Imperméabilité des compositions	
	essence pure	mélange essence/méthanol
1	60	130
2 (R)	60	70
4 (R)	--	1350

TABLEAU III

N° de l'exemple	Imperméabilité des flacons multicouches	
	essence pure	mélange essence/méthanol
1	9	300
2 (R)	7	90
3 (R)	230	2400
5 (R)	3100	3000

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions de résines imperméables renforcées aux chocs à base de copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle et d'éthylène, caractérisées en ce qu'elles comprennent à titre
5 d'additif améliorant la résistance aux chocs des copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés par greffage d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé.

2 - Compositions de résines imperméables renforcées aux chocs suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les
10 copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés comprennent de 40 à 95 % molaires d'unités monomériques dérivées de l'éthylène, de 60 à 5 % molaires d'unités monomériques dérivées du propylène et de 0,1 à 1,5 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement
15 insaturé.

3 - Compositions de résines imperméables renforcées aux chocs suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés comprennent de 45 à 85 % molaires d'unités monomériques dérivées
20 de l'éthylène, de 55 à 15 % molaires d'unités monomériques dérivées du propylène et de 0,6 à 1,2 % en poids d'unités monomériques dérivées d'un acide carboxylique α, β -éthyléniquement insaturé.

4 - Compositions de résines imperméables renforcées aux
25 chocs suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que les copolymères élastomères d'éthylène et de propylène sont modifiés par greffage d'anhydride maléique.

5 - Compositions de résines imperméables renforcées aux chocs suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'elles comprennent de 5 à 35 % en poids de copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés.
30

6 - Compositions de résines imperméables renforcées aux chocs suivant la revendication 5, caractérisées en ce qu'elles comprennent de 15 à 25 % en poids de copolymères élastomères d'éthylène et de propylène modifiés.

5 7 - Complexes multicouches coextrudés à l'intervention d'une composition suivant la revendication 1 et de polyoléfines.

8 - Complexes multicouches coextrudés suivant la revendication 7, caractérisés en ce que la polyoléfine est constituée par du polyéthylène haute densité.

10 9 - Complexes multicouches coextrudés suivant la revendication 8, caractérisés en ce qu'ils comprennent essentiellement deux couches externes en polyéthylène haute densité, une couche interne constituée d'une composition de résine imperméable résistant au choc suivant la revendication 1 et deux couches
15 intermédiaires en adhésif polymérique.

10 - Utilisation des complexes multicouches suivant la revendication 9 pour la confection de réservoirs à carburants.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9000644
BO 2389

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 152 180 (CHEMPLEX CO.) * Revendications 1-16; page 4, lignes 5-14 *	1-5	C 08 L 29/04
X	----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 10, mai 1981, page 37, abrégé no. 157788b, Columbus, Ohio, US; & JP-A-80 155 042 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD) 03-12-1980 -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 L
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
20-02-1991		WILSON A.J.D.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 9000644
BO 2389

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19/03/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0152180	21-08-85	US-A- 4575532	11-03-86
		CA-A- 1261501	26-09-89
		DE-A- 3562014	05-05-88
		JP-A- 60188448	25-09-85
		US-A- 4600746	15-07-86

EPO FORM P0463