

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale
29 novembre 2007 (29.11.2007)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/135344 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 27/30 (2006.01)

CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051318

(22) Date de dépôt international : 23 mai 2007 (23.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0604594 23 mai 2006 (23.05.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : DELPRAT, Patrick [FR/FR]; 16 Chemin du Cam Loung, F-64230 Lescar (FR).

(74) Mandataire : GARCON, Stéphanie; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))

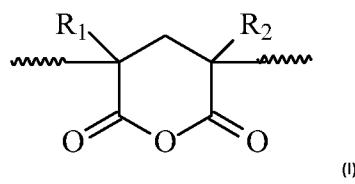
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MULTI-LAYER COEXTRUSION METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE COEXTRUSION MULTICOUCHE



(57) Abstract: Method used to protect a thermoplastic polymer 5 consisting of superposing a protective layer (I) comprising an acrylic copolymer comprising by weight (the total making 100%): - from 80 to 99.8% of methyl methacrylate (MMA) 10 - from 0 to 20% of at least one comonomer that can be copolymerised with MMA by a radical method, - and 0.2 to 10% of maleic anhydride or 15% of acrylic acid and/or methacrylic acid and possibly anhydride groups with a formula: in which R₁ and R₂ denote H and a methyl radical 20, a layer of at least one thermoplastic polymer (II), all these steps being performed in order by coextrusion, by hot compression or by multi-injection.

(57) Abrégé : Procédé permettant de protéger un polymère thermoplastique 5 consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud ou par multiinjection: une couche protectrice (I) comprenant un copolymère acrylique comprenant en poids (le total faisant 100%) : - de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA) 10 - de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA, - et de 0,2 à 10% : o d'anhydride maléique ou 15 o d'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement de groupements anhydride de formule : dans laquelle R₁ et R₂ désignent H ou un radical 20 méthyle, une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II).

WO 2007/135344 A1

PROCEDE DE COEXTRUSION MULTICOUCHE

La présente invention se rapporte à procédé permettant de protéger un polymère thermoplastique à l'aide d'un polymère acrylique. L'invention a trait aussi à une structure multicouche comprenant le polymère thermoplastique et le polymère acrylique et aux utilisations de cette structure multicouche.

Certains polymères thermoplastiques comme le polystyrène choc (HIPS), les résines ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), le PVC sont largement employés dans la fabrication d'articles et de pièces moulés que l'on rencontre fréquemment dans la vie courante (panneaux de caravanes ou de mobil-homes, profilés de fenêtres, de portes ou de volets,...). Bien que ces polymères présentent une certaine tenue mécanique et soient relativement peu chers, ils présentent une mauvaise résistance au vieillissement (au sens le plus large, c'est-à-dire résistance à la lumière, à la rayure, aux solvents et produits chimiques,...). C'est pourquoi il est maintenant courant de recouvrir ces plastiques d'une couche protectrice (couche de surface) en un polymère acrylique.

La Demanderesse a constaté que certains polymères acryliques permettent d'améliorer la résistance à la rayure de la couche protectrice. De plus, lorsque la couche protectrice doit présenter une résistance à l'impact, il est courant d'ajouter au polymère acrylique un modifiant choc, mais celui-ci a pour effet de diminuer la résistance à la rayure. En présence des polymères acryliques sélectionnés, la Demanderesse a constaté que l'on peut

améliorer la résistance à l'impact tout en conservant une bonne résistance à la rayure.

L'art antérieur

US 5318737 et **EP 0458520 A2** décrivent un procédé de coextrusion d'un polymère thermoplastique et d'une résine acrylique (procédé « capstock ») qui est composée de MMA et d'un acrylate d'alkyle en C1-C4 tel que l'acrylate d'éthyle.

EP 1174465 B1 décrit un procédé « capstock » pour lequel la résine acrylique utilisée pour la couche de surface comprend de 10 à 95% d'un PMMA, de 0 à 60% d'un modifiant choc et de 5 à 40% d'un additif acrylique. Le PMMA peut être un copolymère du MMA et d'un acrylate d'alkyle en C1-C10.

EP 1109861 B1 décrit un procédé « capstock » pour lequel la résine acrylique utilisée pour la couche de surface comprend de 50 à 99% de MMA et de 1 à 50% d'un acrylate d'alkyle, tel que l'acrylate de méthyle, éthyle ou butyle.

EP 1013713 A1 décrit un procédé « capstock » pour lequel la résine acrylique utilisée pour la couche de surface est à base d'un ester ou amide de l'acide acrylique ou alpha-alkylacrylique.

EP 0476942 A2 décrit un procédé « capstock » pour lequel la résine utilisée pour la couche de surface est un mélange d'une résine acrylique et d'un PVDF. La résine acrylique peut être un copolymère du MMA et d'un acrylate d'alkyle.

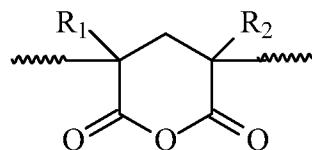
EP 1350812 A2 décrit un procédé « capstock » pour lequel la résine utilisée pour la couche de surface est un copolymère du MMA et d'un acrylate d'alkyle en C1-C4.

Aucun de ces documents ne décrit le procédé de l'invention.

Brève description de l'invention

L'invention est relative à un procédé permettant de protéger un polymère thermoplastique consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud ou par multiinjection:

- une couche protectrice (I) comprenant un copolymère acrylique comprenant en poids (le total faisant 100%) :
 - de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
 - de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA,
 - et de 0,2 à 10% :
 - d'anhydride maléique
 - ou
 - d'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement de groupements anhydride de formule :



dans laquelle R₁ et R₂ désignent H ou un radical méthyle,

- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II).

L'invention est aussi relative à une structure multicoche comprenant la couche protectrice (I) et la couche du polymère thermoplastique (II) ainsi qu'à l'utilisation de la structure multicoche pour la fabrication d'objets et d'articles de la vie courante tels que :

- des boîtiers ou carters de tondeuses, de tronçonneuses, de jet-skis, d'appareils ménagers ;
- des coffres de toits de voiture, de pièces de carrosserie ;
- des plaques minéralogiques ;
- des panneaux muraux extérieurs de caravanes et de mobil-homes ;
- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
- des panneaux de cabines de douche ;
- des portes de bâtiments ;
- des moulures de fenêtres ;
- des panneaux de bardage ;
- de portes d'équipements ménagers (par ex. portes de cuisine).

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Description détaillée de l'invention **définitions**

T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère. Par extension, on désignera par T_g d'un monomère la T_g de l'homopolymère obtenu par polymérisation radicalaire dudit monomère. Le terme (méth)acrylate désigne pour simplifier un acrylate ou un méthacrylate.

On désigne par monomère (méth)acrylique, un monomère qui peut être :

- un monomère acrylique tel que les acrylates d'alkyle, de préférence en C₁-C₁₀, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertiobutyle, de 2-éthylhexyle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxypolyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol ou d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les acrylates silylés, l'acrylate de glycidyle,
- un monomère méthacrylique tel que, les méthacrylates d'alkyle, de préférence en C₂-C₁₀, de cycloalkyle ou d'aryle tels que le méthacrylate d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertiobutyle, de 2-éthylhexyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxypolyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol ou d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les méthacrylates silylés, le méthacrylate de glycidyle.

S'agissant de la couche protectrice (I), celle-ci comprend un copolymère acrylique comprenant en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),

- de 0 à 20%, et de préférence de 0 à 10 %, d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA,
- de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique, le total faisant 100%.

De préférence, le copolymère acrylique comprend en poids :

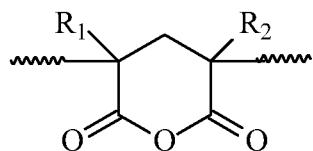
- de 80 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- de 0 à 10% d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA,
- de 1 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique, le total faisant 100%.

De préférence, le comonomère copolymérisable est un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylaromatique tel que par exemple le styrène, les styrènes substitués, l'alpha-méthylstyrène, le monochlorostyrène, le tertbutyl styrène.

Encore plus préférentiellement, le copolymère acrylique comprend en poids :

- de 90 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- de 1 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique, le total faisant 100%.

Deux unités acides adjacentes peuvent réagir entre elles par déshydratation pour donner un groupement anhydride de formule :



dans laquelle R_1 et R_2 désignent H ou un radical méthyle. La déshydratation peut se produire à chaud lors de l'extrusion du copolymère. Le copolymère comprend donc l'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement les groupements anhydride précédents (issus des unités acide acrylique et/ou méthacrylique par déshydratation intramoléculaire).

Selon une variante, le copolymère acrylique comprend à la place de l'acide acrylique et/ou méthacrylique de l'anhydride maléique.

Le copolymère acrylique peut être obtenu à l'aide de la polymérisation radicalaire conduite avec un procédé masse, en solution dans un solvant ou bien en milieu dispersé (suspension ou émulsion). Lorsqu'on utilise le procédé de polymérisation en suspension aqueuse, on récupère le polymère acrylique sous forme de perles sensiblement sphériques. On élimine une partie de l'eau, puis on extrude le polymère sous forme de granulés à l'aide d'une extrudeuse-dégazeuse.

Le copolymère acrylique peut être renforcé à l'impact à l'aide d'au moins un modifiant choc. On utilise avantageusement une extrudeuse pour réaliser le mélange. Le modifiant choc peut être par exemple un élastomère acrylique. L'élastomère acrylique peut être un copolymère séquencé présentant au moins une séquence élastomérique. Par exemple, il peut s'agir d'un copolymère styrène-butadiène-méthacrylate de méthyle ou méthacrylate de méthyle-acrylate de butyle-méthacrylate de méthyle. Le modifiant choc peut se présenter aussi sous forme de fines particules multicoques, appelées core-shell (noyau-

écorce), ayant au moins une couche élastomérique (ou molle), c'est-à-dire une couche formée d'un polymère ayant une T_g inférieure à -5°C et au moins une couche rigide (ou dure), c'est-à-dire formée d'un polymère ayant une T_g supérieure à 25°C.

De préférence, le polymère de T_g inférieure à -5°C est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 50 à 100 parts d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀, de 0 à 50 parts d'un comonomère monoinsaturé copolymérisable, de 0 à 5 parts d'un monomère réticulant copolymérisable et de 0 à 5 parts d'un monomère de greffage copolymérisable.

De préférence, le polymère de T_g supérieure à 25°C est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 70 à 100 parts d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, de 0 à 30 parts d'un monomère monoinsaturé copolymérisable, de 0 à 5 parts d'un monomère réticulant copolymérisable et de 0 à 5 parts d'un monomère de greffage copolymérisable.

Le (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀ est de préférence l'acrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, d'octyle. Le (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ est de préférence le méthacrylate de méthyle. Le monomère monoinsaturé copolymérisable peut être un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C10, le styrène, l'alpha-méthyl styrène, le butyl styrène, l'acrylonitrile. Il s'agit de préférence du styrène ou de l'acrylate d'éthyle. Le monomère de greffage peut être le (méth)acrylate d'allyle, le maléate de diallyle, le (méth)acrylate de crotyle. Le monomère réticulant peut être le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diméthacrylate de 1,4-butylène

glycol, le divinyl benzène, le triacrylate de triméthylpropane (TMPTA).

Les particules multicoques peuvent être de différentes morphologies. On peut par exemple utiliser des particules du type :

- « mou-dur » ayant un noyau élastomérique (couche interne) et une écorce rigide (couche externe) telles que décrites par exemple dans la demande européenne **EP 1061100 A1** ;
- « dur-mou-dur » ayant un noyau rigide, une couche intermédiaire élastomérique et une écorce rigide. telles que décrites par exemple dans les demandes **US 3793402** ou **US 2004/0030046 A1** ;
- « mou-dur-mou-dur » ayant dans l'ordre un noyau élastomérique, une couche intermédiaire rigide, une autre couche intermédiaire élastomérique et une écorce rigide telles que décrites par exemple dans la demande française **FR-A-2446296** décrit des exemples de telles particules ;

La taille des particules est en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm. Les particules multicoques sont préparées à l'aide de la polymérisation en émulsion aqueuse, en plusieurs étapes. Au cours de la 1^{ère} étape, on forme des germes autour desquels vont se constituer les couches. La taille finale des particules est déterminée par le nombre de germes qui sont formés lors de la 1^{ère} étape. Au cours de chacune des étapes suivantes, en polymérisant le mélange adéquat, on forme successivement une nouvelle couche autour des germes ou des particules de l'étape précédente. A chaque étape, la polymérisation est conduite en présence d'un amorceur radicalaire, d'un

surfactant et éventuellement d'un agent de transfert. On utilise par exemple le persulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium. Les particules une fois formées sont récupérées par coagulation ou par atomisation. Un agent antimottant peut être ajouté pour éviter que les particules ne s'agglomèrent.

La proportion de modifiant choc dans le copolymère acrylique varie de 0 à 60 parts, avantageusement de 1 à 60 parts, de préférence de 5 à 40 parts, encore plus préférentiellement de 10 à 30 parts, pour 100 parts de copolymère acrylique.

Additifs

La ou les couche(s) protectrice(s) peut/peuvent éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs choisis parmi les :

- stabilisants thermiques;
- lubrifiants;
- ignifugeants;
- anti-UV;
- antioxydants;
- antistatiques;
- agents mattants qui peuvent être des charges minérales telles que par exemple le talc, le carbonate de calcium, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc ou de magnésium ou des charges organiques telles que par exemple les perles réticulées à base de styrène et/ou de MMA (des exemples de telles perles sont donnés dans **EP 1174465**).
- pigments et/ou colorants.

La proportion d'additif(s) varie de 0 à 10 parts, avantageusement de 0,2 à 10 parts, de préférence de 0,5 à 5 parts, d'additif(s) pour 100 parts de polymère acrylique.

On trouvera une liste d'anti-UV utilisables dans le document « Plastics Additives and Modifiers Handbook, chap. 16, Environmental Protective Agents », J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, pages 208-271, incorporé par référence à la présente demande. De préférence, l'anti-UV est un composé de la famille des HALS, triazines, benzotriazoles ou benzophenones. On peut utiliser des combinaisons de plusieurs anti-UV pour obtenir une meilleure résistance aux UV. A titre d'exemples d'anti-UV utilisables, on peut citer le TINUVIN® 770, le TINUVIN® 328, le TINUVIN® P ou le TINUVIN® 234.

S'agissant du polymère thermoplastique, celui-ci peut être choisi dans la liste des polymères suivants :

- polyester saturé (PET, PBT,...) ;
- ABS ;
- SAN (copolymère styrène-acrylonitrile) ;
- ASA (copolymère acrylic-styrene-acrylonitrile)
- polystyrène (cristal ou choc) ;
- polypropylène (PP) ;
- polyéthylène (PE) ;
- polycarbonate (PC) ;
- PPO ;
- polysulphone ;
- PVC ;
- PVC chloré (PVCC) ;
- PVC expansé.

Il peut s'agir aussi de mélanges de deux ou plusieurs polymères de la liste précédente. Par exemple, il peut s'agir d'un mélange PPO/PS ou PC/ABS.

Procédé

L'invention a trait à un procédé permettant de protéger un polymère thermoplastique consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud, par multiinjection:

- une couche protectrice (I) comprenant le copolymère acrylique tel que défini précédemment,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II).

Selon une variante, une autre couche protectrice comprenant le copolymère acrylique est superposée contre la couche du polymère thermoplastique (du côté opposée à la 1^{ère} couche de copolymère acrylique), c'est-à-dire que la couche de polymère thermoplastique (II) est disposée entre deux couches (Ia) et (Ib) comprenant chacune un copolymère acrylique ou encore que la couche du polymère thermoplastique (II) est prise en sandwich entre la couche protectrice (I) et l'autre couche protectrice. On superpose donc dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud, par multiinjection:

- une couche protectrice (Ia) comprenant un copolymère acrylique tel que défini précédemment,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II),
- une couche protectrice (Ib) comprenant un copolymère acrylique tel que défini précédemment.

La compression à chaud des couches est une technique utilisable. On peut aussi utiliser une technique de coinjection ou multiinjection. La technique de multiinjection consiste à injecter dans un même moule les matières fondues constituant chacune des couches. Selon une 1^{ère} technique de multiinjection, les matières fondues sont injectées en même temps dans le moule. Selon une 2^{ème} technique, un insert mobile est situé dans le moule. Par cet insert, on injecte dans le moule une matière fondues, puis l'insert mobile est déplacé pour injecter une autre matière fondues.

La technique préférée est la coextrusion qui s'appuie sur l'utilisation d'autant d'extrudeuses qu'il y a de couches à extruder (pour plus de détails, on pourra se reporter à l'ouvrage *Principles of Polymer Processing* de Z.Tadmor, édition Wiley, 1979). Les nappes de polymères fondues sont réunies à la sortie des extrudeuses pour former la structure multicouche. Cette technique est plus souple que les précédentes et permet d'obtenir des structures multicouches même pour aux géométries compliquées, par exemple des profilés. Elle permet aussi d'avoir une excellente homogénéité mécanique. La technique de coextrusion est une technique connue en transformation des thermoplastiques (voir par exemple *Précis de matières plastiques, Structures-propriétés*, 1989, mise en œuvre et normalisation 4^{ème} édition, Nathan, p. 126). Le document **US 5318737** décrit un exemple de coextrusion avec un polymère thermoplastique. On pourra aussi de reporter aux documents **US 3476627**, **US 3557265** ou **US 3918865**.

Structure multicouche

La structure multicouche comprend dans l'ordre :

- une couche protectrice (I) comprenant un copolymère acrylique tel que défini précédemment,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II), les couches étant disposées l'une sur l'autre.

Selon une variante, la structure multicouche comprend dans l'ordre :

- une couche protectrice (Ia) comprenant un copolymère acrylique tel que défini précédemment,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II),
- une couche protectrice (Ib) comprenant un copolymère acrylique tel que défini précédemment.

Les couches sont coextrudées, comprimées à chaud ou multiinjectées, et de préférence coextrudées.

De préférence, la couche protectrice a une épaisseur comprise entre 10 et 1000 µm, de préférence comprise entre 50 et 200 µm.

Applications

La structure multicouche, notamment celle obtenue par l'un des procédés décrit plus haut, peut être utilisée pour la fabrication d'objets et d'articles de la vie courante. Il peut s'agir par exemple :

- de boîtiers ou carters de tondeuses, de tronçonneuses, de jet-skis, d'appareils ménagers, ... ;
- de coffres de toits de voiture ;
- de pièces de carrosserie ;
- de plaques minéralogiques ;

- des panneaux muraux extérieurs de caravanes et de mobil-homes ;
- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
- des panneaux de cabines de douche ;
- de portes de bâtiments ;
- de moulures de fenêtres ;
- de panneaux de bardage ;
- de portes d'équipements ménagers (par ex. portes de cuisine).

On utilise avantageusement le PVC comme polymère thermoplastique dans la fabrication de pièces qui sont destinées à des applications extérieures telles que des portes de bâtiments, des gouttières, des moulures de fenêtres ou des bardages. On utilise avantageusement l'ABS comme polymère thermoplastique dans la fabrication de boîtiers ou carters, notamment d'appareils électroménagers, de plaques minéralogiques, de panneaux extérieurs de réfrigérateurs ou de pièces de carrosserie.

De préférence, dans le cas du PVC, la structure multicouche est un panneau de bardage. De préférence, dans le cas de l'ABS, la structure multicouche est une pièce de carrosserie.

EXEMPLES :

Les exemples suivants illustrent l'invention selon la meilleure forme (best mode) envisagée par les inventeurs. Ils ne sont donnés qu'à titre illustratif et ne limitent pas la portée de l'invention.

Des structures bicouches ont été obtenues par procédé de compression puis évaluées à l'aide d'un test de tenue à la

rayure normalisé Erichsen. Seule la nature de la couche protectrice (I) change entre ces différentes structures.

Compositions des différentes structures :

Pour la structure **1** (à titre comparatif) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS® MI7T. L'ALTUGLAS® MI7T est un copolymère acrylique renfermant de 20 à 30 % de modifiants choc type « dur-mou-dur » tel que défini dans le brevet US3793402.

Pour la structure **2** (conforme à l'invention) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS® HT 121. Le produit ALTUGLAS® HT 121 est un copolymère acrylique qui comprend 3 à 7 % de fonctions acide méthacrylique ou anhydride pour 97 à 93 % de MMA).

Pour la structure **3** (conforme à l'invention) la couche protectrice est du PLEXIGLAS® FT15. Le PLEXIGLAS® FT15 est un produit commercialisé par la société Roehm.

Pour la structure **4** (conforme à l'invention) la couche protectrice est constituée d'un mélange, mélange 1, renfermant 92,5 % d'ALTUGLAS® HT121 + 7,5 % d'un modifiant choc type « dur-mou-dur » tel que décrit dans la demande de brevet US 3793402.

Pour la structure **5** (conforme à l'invention) la couche protectrice est constituée d'un mélange, mélange 2, renfermant 89,0 % d'ALTUGLAS® HT121 + 11 % d'un modifiant choc type « dur-mou-dur » tel que décrit dans la demande de brevet US 3793402.

Pour la structure **6** (conforme à l'invention) la couche protectrice est constituée d'un mélange, mélange 3, renfermant 76,5 % d'ALTUGLAS® HT121 + 23,5 % d'un modifiant choc type « dur-mou-dur » tel que décrit dans la demande de brevet US 3793402.

Préparation de la couche protectrice (I) :

- Conditions d'obtention des mélanges 1, 2 et 3 renfermant un mélange de PMMA et de modifiants chocs à l'aide d'une extrudeuse Buss:

Profil température : GC1 et GC 2 : 215°C ; GC3 : 210 °C ;

Filière : 220 °C

- Conditions d'obtention des films extrudés constituant la couche protectrice (I) :

Profile de températures de l'extrudeuse (°C) :

- Température du Corps à l'entrée et au centre : 220°C,
- Température du Corps en sortie et de la filière : 225°C,
- Vitesse de tirage : 5,5 m/min
- Vitesse de vis : 39 rpm
- Température de refroidissement: 80°C
- Epaisseur 100 µm

Conditions d'obtention des structures bicouches ABS (II)**/couche protectrice (I) par compression à la presse chauffante.**

Paramètres de marche :

Cadres : 3,1 mmn

Températures 180 °C

Préchauffe 3 minutes.

Maintien 3 minutes sous 100 bars

Epaisseur : 3,2 mm

Caractéristiques des structures :

La tenue à la rayure des différentes structures a été évaluée à l'aide du test de tenue à la rayure normalisé

Erichsen. Un test de flexion rapide a également été réalisé pour ces différentes structures. (cf tableau 1).

Pour la Résistance à la rayure :

Conditions de test issues de la méthode Erichsen inspirée de la norme NFT 51113 :

Pointe de carbure de tungstène,

Nombre de révolutions : 1,

Vitesse de révolution : 10,5mm/s,

Observations : Microscope optique,

Mode : réflexion X10 en lumière polarisée,

Charge utilisée de 2N,

Valeur mesurée : largeur d'entaille en microns.

Pour le test de flexion rapide :

Pour le test de flexion rapide :

On mesure la résilience (Re), exprimée en kJ/m^2 , sur des éprouvettes en ABS protégées ou non par une couche protectrice acrylique. La résilience est mesurée à l'aide d'un test à flexion rapide. L'éprouvette est soumise à une flexion au milieu de la portée à une vitesse constante. Pendant l'essai, on mesure la charge appliquée à l'éprouvette. L'essai de flexion est réalisé à vitesse constante sur l'appareillage servo-hydraulique MTS-831. La force est mesurée au moyen d'une cellule piezo-électrique noyée dans le nez du percuteur de gamme 569,4 N. Le déplacement de l'éprouvette pendant la sollicitation est mesuré par un capteur LVDT sur le vérin hydraulique de gamme 50 mm.

Durant l'essai, la force (exprimée en N) et le déplacement (en mm) du percuteur sont enregistrés. A partir des courbes expérimentales, on calcule l'aire sous la courbe qui représente la force en fonction du déplacement jusqu'à

rupture du spécimen ou à la limite de déplacement avant glissement (évaluée à 20 mm). Cette aire, exprimée en Joule, est représentative de l'énergie fournie au système lors du chargement. La résistance à la flexion, notée R_e , est l'énergie de rupture relative à la section droite centrale du barreau exprimée en kJ/m^2 .

Tableau 1

| Structure | résistance rayure Erichsen* (μm) | Re (kJ/m^2) |
|--|--|---------------------------|
| ABS seul (comp.) | 160 | 5 |
| 1 (comp): ABS/ MI7T | 99 | $33,2 \pm 1,6$ |
| 2 (inv): ABS /HT 121 | 83 | $14,0 \pm 1,7$ |
| 3 (inv): ABS/ FT15 | 88 | $13,8 \pm 1,5$ |
| 4 (inv.): ABS/92,5 % HT121 + 7,5 % MC | 91 | $19,6 \pm 0,9$ |
| 5(inv): ABS/89 % HT 121 + 11 % MC | 95 | $27,5 \pm 1,6$ |
| 6(inv): ABS/ 76,5 % HT 121 + 23,5 % MC | 100 | $35,1 \pm 1,3$ |
| | | 15 |

ABS : MAGNUM 3904 de chez DOW melt-index : 1,5 g/10 min 230 °C

3,8 kg épaisseur 3 mm

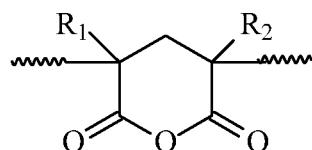
MC : modifiants chocs

On constate ainsi que les structures conformes à l'invention présentent une bonne résistance à la rayure. De plus, l'ajout de modifiants chocs au copolymère acrylique permet d'améliorer la résistance à l'impact tout en conservant une bonne résistance à la rayure.

REVENDICATIONS

1. Procédé permettant de protéger un polymère thermoplastique consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud ou par multiinjection:

- une couche protectrice (I) comprenant un copolymère acrylique comprenant en poids (le total faisant 100%) :
 - de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
 - de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA,
 - et de 0,2 à 10% :
 - o d'anhydride maléique
 - ou
 - o d'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement de groupements anhydride de formule :



dans laquelle R₁ et R₂ désignent H ou un radical méthyle,

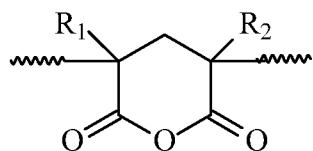
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II).

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le copolymère acrylique de la couche protectrice (I) comprend de 0 à 10 % d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le copolymère acrylique comprend en poids (le total faisant 100%) :

- de 80 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA),

- de 0 à 10% d'au moins un comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA,
- et de 1 à 10% :
 - o d'anhydride maléique
 - ou
 - o d'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement de groupements anhydride de formule :



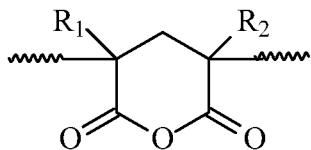
dans laquelle R₁ et R₂ désignent H ou un radical méthyle.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le comonomère copolymérisable par voie radicalaire avec le MMA est monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylaromatique.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est du styrène et/ou de l'alpha méthyl styrène.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes à 3 caractérisé en ce que le copolymère acrylique comprend en poids (le total faisant 100%) de 90 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA) et de 1 à 10% :

- o d'anhydride maléique
- ou
- o d'acide acrylique et/ou méthacrylique et éventuellement de groupements anhydride de formule :



dans laquelle R₁ et R₂ désignent H ou un radical méthyle.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère acrylique est renforcé à l'impact à l'aide d'au moins un modifiant choc.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la proportion de modifiant choc dans le copolymère acrylique varie de 0 à 60 parts, avantageusement de 1 à 60 parts, de préférence de 5 à 40 parts, encore plus préférentiellement de 10 à 30 parts, pour 100 parts de copolymère acrylique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche protectrice (I) comprend un ou plusieurs additifs choisis parmi les stabilisants thermiques, les lubrifiants, les additifs ignifugeants, les additifs anti-UV, les antioxydants, les additifs antistatiques, les agents mattants, les pigments et les colorants.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une autre couche protectrice comprenant un copolymère acrylique tel que défini à l'une des revendications précédentes est superposée contre la couche du polymère thermoplastique (II), la couche du polymère thermoplastique (II) étant

prise en sandwich entre la couche protectrice (I) et l'autre couche protectrice.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyester saturé, de l'ABS, du SAN, de l'ASA, un polystyrène cristal ou choc, un polypropylène, un polyéthylène, un polycarbonate, un PPO, un polysulphone, un PVC, un PVC chloré ou un PVC expansé.

12. Structure multicouche comprenant dans l'ordre :

- une couche protectrice (I) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (II), les couches étant disposées l'une sur l'autre.

13. Structure multicouche selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'une autre couche protectrice comprenant un copolymère acrylique tel que défini à l'une des revendications 1 à 9 est superposée contre la couche du polymère thermoplastique (II).

14. Structure multicouche selon la revendication 12 ou 13 caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un polyester saturé, de l'ABS, du SAN, de l'ASA, un polystyrène cristal ou choc, un polypropylène, un polyéthylène, un polycarbonate, un PPO, un polysulphone, un PVC, un PVC chloré ou un PVC expansé.

15. Utilisation de la structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 12 à 14 pour la fabrication d'objets et d'articles de la vie courante tels que :

- des boîtiers ou carters de tondeuses, de tronçonneuses, de jet-skis, d'appareils ménagers ;
- des coffres de toits de voiture, de pièces de carrosserie ;
- des plaques minéralogiques ;
- des panneaux muraux extérieurs de caravanes et de mobil-homes ;
- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
- des panneaux de cabines de douche ;
- des portes de bâtiments ;
- des moulures de fenêtres ;
- des panneaux de bardage ;
- de portes d'équipements ménagers (par ex. portes de cuisine).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | <p>DATABASE WPI Week 200414 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-136782 XP002420629 & JP 2003 211525 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 29 July 2003 (2003-07-29) abstract</p> <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Week 198744 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-311093 XP002420630 & JP 62 220508 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) 28 September 1987 (1987-09-28) abstract</p> <p>-----</p> <p style="text-align: right;">-/-</p> | 1-9,11, 12,14,15 |
| A | | 1-15 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 September 2007

19/09/2007

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2007/051318

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Week 200601 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-002731 XP002420631 & JP 2005 314534 A (TORAY IND INC) 10 November 2005 (2005-11-10) abstract ----- | 1-15 |
| A | US 2005/064155 A1 (MASUDA KAZUHIRO [JP] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) claims ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2007/051318

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| JP 2003211525 | A 29-07-2003 | NONE | |
| JP 62220508 | A 28-09-1987 | NONE | |
| JP 2005314534 | A 10-11-2005 | NONE | |
| US 2005064155 | A1 24-03-2005 | JP 2005088409 A | 07-04-2005 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051318

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B32B27/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| X | DATABASE WPI Week 200414 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2004-136782 XP002420629 & JP 2003 211525 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 29 juillet 2003 (2003-07-29) abrégé ----- | 1-9,11, 12,14,15 |
| A | DATABASE WPI Week 198744 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1987-311093 XP002420630 & JP 62 220508 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) 28 septembre 1987 (1987-09-28) abrégé ----- -/- | 1-15 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 septembre 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/09/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Andriollo, Giovanni

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2007/051318

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>DATABASE WPI Week 200601 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-002731 XP002420631 & JP 2005 314534 A (TORAY IND INC) 10 novembre 2005 (2005-11-10) abrégé</p> <p>-----</p> <p>US 2005/064155 A1 (MASUDA KAZUHIRO [JP] ET AL) 24 mars 2005 (2005-03-24) revendications</p> <p>-----</p> | 1-15 |
| A | | 1-15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051318

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| JP 2003211525 | A 29-07-2003 | AUCUN | |
| JP 62220508 | A 28-09-1987 | AUCUN | |
| JP 2005314534 | A 10-11-2005 | AUCUN | |
| US 2005064155 | A1 24-03-2005 | JP 2005088409 A | 07-04-2005 |