

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



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

PCT

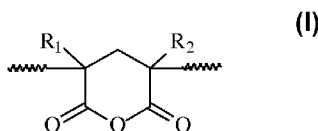
(10) Numéro de publication internationale  
WO 2007/135343 A1

- (51) Classification internationale des brevets : B32B 27/30 (2006.01) [FR/FR]; 16 Chemin du Cam Loung, F-64230 Lescar (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2007/051317 (74) Mandataire : GARCON, Stéphanie; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (22) Date de dépôt international : 23 mai 2007 (23.05.2007)
- (25) Langue de dépôt : français (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, 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.
- (26) Langue de publication : 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,
- (30) Données relatives à la priorité : 0604593 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) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GERARD, Pierre [FR/FR]; 8 Rue des Magnolias, F-64230 Denguin (FR). LE CROM, Christophe [FR/FR]; Chemin de Vignau, F-64110 Jurancon (FR). DELPRAT, Patrick

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MULTIPLE LAYER COEXTRUSION USING AN INTERMEDIATE DUCTILE LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE COEXTRUSION MULTICOUCHE UTILISANT UNE COUCHE DUCTILE INTERMEDIAIRE



(57) Abstract: The invention relates to a method for protecting a thermoplastic polymer, whereby the following layers are superimposed by coextrusion, hot-pressing or multi-injection, in the following order: a) a protective layer (I) comprising a PMMA having a fissuring time in accordance with the conditions of the EN 13559 norm which is higher than 2 minutes, or b) a mixture comprising between 90 and 99.9 wt. % of a PMMA and between 0.1 and 10 wt. % of a PVDF, or c) an acrylic copolymer comprising between 80 and 99.8 wt. % of methyl methacrylate (MMA), between 0 and 20 wt. % of at least one comonomer that can be copolymerised with the MMA, and between 0.2 and 10 % of acrylic acid and/or methacrylic and/or maleic anhydride and/or anhydride groupings of formula (I) wherein R1 and R2 are H or a methyl radical, the total amounting to 100 %; an intermediate ductile layer (II) comprising a sequenced copolymer of formula BAn consisting of a polymer sequence B comprising at least 60 wt. % of at least one (meth)acrylic monomer having a Tg lower than -5°C, and n polymer sequences A which are connected to the polymer sequence B by covalent bonds, n representing an integer between 1 and 10, and comprise at least 60 wt. % of at least one (meth)acrylic monomer having a Tg higher than 0°C, such that sequence B and/or sequences A comprise between 0.2 and 20 wt. % of at least one compound selected from acrylic acid, methacrylic, styrene, alphanethyl styrene, maleic anhydride, acrylonitrile, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate; and a layer of at least one thermoplastic polymer (III).

(57) Abrégé : Procédé pour protéger un polymère thermoplastique 5 consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud, par multiinjection: une couche protectrice (I) comprenant : a) un PMMA qui présente un temps de fissuration selon les conditions de la norme EN 13559 qui est supérieur à 2 10 minutes,; ou bien b) un mélange comprenant de 90 à 99,9% en poids d'un PMMA et de 0,1 à 10% d'un PVDF; ou bien 15 c) un copolymère acrylique qui comprend en poids de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA), de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA, de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'anhydride maléique et/ou de groupements anhydride formule R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle, le total faisant 100%, une couche ductile intermédiaire (II) comprenant un copolymère séquencé de formule BAn composé : d'une 25 séquence polymère B comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> inférieure à -5°C, et de n séquences polymère A, reliées à la séquence polymère B par des liaisons covalentes, n désignant un entier compris entre 1 et 55 10, comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> supérieure à 0°C, une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III).

WO 2007/135343 A1



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).

**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.*

**PROCEDE DE COEXTRUSION MULTICOUCHE UTILISANT UNE COUCHE  
DUCTILE INTERMEDIAIRE**

5 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.

10

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 solvants et produits chimiques,...). C'est pourquoi il est maintenant courant de recouvrir ces plastiques d'une couche protectrice.

25

En raison de leurs propriétés mécaniques et de leur excellente résistance au vieillissement, à la rayure et aux produits chimiques, les polymères acryliques sont parfaitement adaptés pour protéger les polymères thermoplastiques. De plus, une fois protégés, les polymères thermoplastiques présentent aussi une meilleur brillance (*gloss*), caractéristique des polymères acryliques. La couche protectrice doit adhérer parfaitement sur le

30

polymère à protéger de façon à garantir un bon niveau de protection au cours du temps. Le plastique protégé par la couche protectrice doit aussi conserver sa résistance à l'impact.

5

Les demandes européennes **EP 1541339 A1** et **EP 1543953 A2** décrivent toutes deux un film acrylique multicouche qui permet de protéger les polymères thermoplastiques et de leur donner un nouvel aspect. Selon l'une des formes de l'invention, le film comprend une couche de surface acrylique (A), une couche (B3) fabriquée à partir d'un copolymère séquencé et d'une éventuelle couche acrylique (C). Le film est appliqué en deux étapes. Dans une 1<sup>ère</sup> étape, le film, qui peut être au préalable stocké sous forme de rouleau, est préformé à la géométrie requise, puis dans une 2<sup>nde</sup> étape, le thermoplastique à l'état fondu est injecté dans un moule et le film est appliqué sur le thermoplastique fondu.

L'utilisation d'un film acrylique présente des désavantages. Tout d'abord, en raison de sa rigidité, un tel film n'est pas manipulé (c'est-à-dire stocké sous forme de rouleau, puis déroulé) facilement. Ensuite, les dimensions du film vendu à un transformateur ne sont pas nécessairement adaptées à celles du moule, ce qui peut engendrer des rebuts importants. Enfin, peut se poser le problème de l'adhésion du film sur le polymère à protéger. En effet, le film est rigide lorsqu'il est appliqué sur le thermoplastique fondu. Au contact de ce dernier, il se ramollit ce qui facilite le contact et l'adhésion mais le ramollissement peut ne pas être homogène et régulier, surtout en présence d'un moule à la géométrie compliquée, ce qui entraîne une adhésion inhomogène du film. Dans les

deux demandes européennes précitées, l'épaisseur du film (c'est-à-dire l'ensemble des couches (A)/(B3)/éventuellement (C)) est limitée à 300  $\mu\text{m}$ , voire de préférence à 100  $\mu\text{m}$ , pour garantir une bonne manipulation aisée du film et une  
5 bonne adhésion sur le plastique par la technique de « **Film Insert Molding** » utilisée.

La Demanderesse a mis au point un procédé qui permet de protéger un polymère thermoplastique à l'aide d'une couche  
10 protectrice qui présente une bonne résistance à la fissuration (*stress-cracking*) et/ou à la rayure et qui ne nuise pas à la résistance à l'impact du polymère thermoplastique. Le procédé utilisé est plus simple et plus économique que le procédé qui emploie un film acrylique. Il  
15 permet d'obtenir aussi des structures de protection plus épaisses.

#### **L'art antérieur**

La demande européenne **EP 1174465 A1** décrit une structure  
20 multicouche comprenant un substrat recouvert d'une couche de surface composée d'un copolymère acrylique, qui est de préférence un copolymère à base de méthacrylate de méthyle (MMA) et de méthacrylate de butyle.

25 La demande européenne **EP 1548058 A1** décrit une structure multicouche comprenant un substrat recouvert d'une couche de surface composée d'un copolymère acrylique de type noyau-écorce (*core-shell*).

30 La demande internationale **WO 00/08098** décrit une structure multicouche comprenant un substrat recouvert d'une couche de surface composée d'un copolymère acrylique à base de MMA

et d'un acrylate d'alkyle et éventuellement d'un modifiant choc de type noyau-écorce.

La demande internationale **WO 2004/087786** décrit un film monocouche comprenant un copolymère à blocs acryliques. Le film est utilisé pour recouvrir des plastiques de structure (ABS, PC, PP, PVC,...).

Le brevet américain **US 4350742** décrit une structure multicouche comprenant une couche de polystyrène et une couche d'un polymère acrylique. L'adhésion entre les couches est renforcée lorsque le polystyrène contient comme comonomère un acide carboxylique  $\alpha,\beta$ -insaturé.

Le brevet américain **US 6455171** décrit une structure multicouche comprenant une couche de surface acrylique, une couche ductile intermédiaire à base d'un copolymère d'une oléfine et d'un acrylate ou d'un copolymère séquencé composé d'un diène conjugué et d'un monomère vinylaromatique.

Le brevet américain **US 6239226 B1** décrit un copolymère séquencé qui peut être utilisé pour former une couche à la surface de divers types de plastiques comme l'ABS, l'ASA, le PVC, le PS choc ou le PMMA renforcé à l'impact. Il n'est pas fait mention de la couche protectrice de surface (I).

#### **Brève description de l'invention**

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

- une couche protectrice (I) comprenant :

a) un PMMA qui présente un temps de fissuration selon les conditions de la norme **EN 13559** qui est supérieur à 2 minutes;

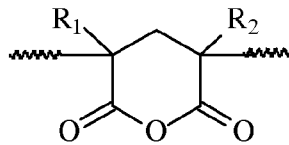
ou bien

5 b) un mélange comprenant de 90 à 99,9% en poids d'un PMMA et de 0,1 à 10% d'un PVDF ;

ou bien

c) un copolymère acrylique qui comprend en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- 10 - de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA,
- de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'anhydride maléique et/ou de groupements



anhydride de formule

15 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle.,  
le total faisant 100%,

• une couche ductile intermédiaire (II) comprenant un copolymère séquencé de formule BA<sub>n</sub> composé :

- d'une séquence polymère B comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> inférieure à -5°C, et
- 20 - de n séquences polymère A, reliées à la séquence polymère B par des liaisons covalentes, n désignant un entier compris entre 1 et 10, comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> supérieure à 0°C,

25 • une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III).

Selon une variante, une couche intermédiaire (I') comprenant au moins un pigment et/ou un colorant est disposée entre les couches (I) et (II).

5 L'invention est aussi relative à une structure multicouche comprenant dans l'ordre les couches (I), éventuellement (I'), (II) et (III) décrites précédemment, ces couches étant disposées l'une sur l'autre dans l'ordre indiqué.

De préférence, si la couche (I') n'est pas présente, l'épaisseur totale des couches (I) et (III) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence supérieure à 350  $\mu\text{m}$ . De préférence, 10 l'épaisseur totale des couches (I), (II) et (III) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence 350  $\mu\text{m}$ .

De préférence, le polymère thermoplastique est le PVC ou l'ABS.

15

L'invention est aussi relative à l'utilisation de la structure multicouche pour la fabrication d'objets et d'articles de la vie courante tels que :

- 20 - 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 25 mobil-homes ;
- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
- des panneaux de cabines de douche ;
- des portes de bâtiments ;
- des moulures de fenêtres ;
- 30 - des panneaux de bardage.

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre et des exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen des figures annexées.

5

### **Figures**

La figure 1 représente une structure multicouche 1 comprenant trois couches référencées 2, 3 et 4 disposées l'une sur l'autre. La couche 2 correspond à la couche protectrice (I), la couche 3 à la couche ductile intermédiaire (II) et la couche 4 au polymère thermoplastique (III).

La figure 2 représente une structure multicouche 5 comprenant quatre couches référencées 2, 2', 3 et 4 disposées l'une sur l'autre. La couche 2 correspond à la couche protectrice (I), la couche 2' à la couche intermédiaire (I'), la couche 3 à la couche ductile intermédiaire (II) et la couche 4 au polymère thermoplastique (III).

La figure 3 représente un schéma du dispositif de mesure de la résilience 6. Le barreau 7 est placé sur des appuis 8 et 8'. Le percuteur 9 applique une force F sur le barreau 7. Un dispositif non représenté enregistre en continu la force et le déplacement.

25

### **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.

30

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

- un monomère acrylique tel que les acrylates d'alkyle, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertibutyle, 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 aryloxy polyalkylène glycol tels que les acrylates de méthoxy polyéthylène glycol ou d'éthoxy polyéthylène glycol, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les acrylates silylés, l'acrylate de glycidyle, l'acide acrylique.

un monomère méthacrylique tel que, les méthacrylates d'alkyle, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, de cycloalkyle ou d'aryle tels que le méthacrylate d'éthyle, de propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de tertibutyle, 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 aryloxy polyalkylène glycol tels que les méthacrylates de méthoxy polyéthylène glycol ou d'éthoxy polyéthylène glycol, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les méthacrylates silylés, le méthacrylate de glycidyle, l'acide méthacrylique.

On désigne par PMMA, un homo- ou copolymère du MMA, comprenant en poids au moins 50% de MMA. Le copolymère est obtenu à partir du MMA et d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA. De préférence, le copolymère comprend en poids de 70 à 99,5%, avantageusement de 80 à

99,5%, de préférence de 80 à 99% de MMA pour respectivement de 0,5 à 30%, avantageusement de 0,5 à 20%, de préférence de 1 à 20% de comonomère.

5 De préférence, le comonomère copolymérisable avec le MMA est un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylaromatique tel que par exemple le styrène, les styrénes substitués, l'alpha-méthylstyrène, le monochlorostyrène, le tertbutyl styrène. De préférence, il  
10 s'agit d'un (méth)acrylate d'alkyle, notamment de l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, du méthacrylate de butyle.

Le PMMA peut être préparé par polymérisation radicalaire  
15 selon les techniques connues de l'homme de l'art. La polymérisation peut avoir lieu en solution, en masse, en émulsion ou en suspension.

**S'agissant de la couche protectrice (I)**, celle-ci a pour  
20 fonction de protéger le polymère thermoplastique contre :

- les rayures,
- et/ou les produits chimiques,
- et/ou contre le vieillissement.

25 Elle permet aussi éventuellement d'améliorer la brillance de l'ensemble.

Selon une première variante de l'invention (variante a), la  
couche protectrice peut comprendre un PMMA qui présente un  
30 temps de fissuration (« *time to craze* ») selon les conditions de la norme **EN 13559** qui est supérieur à 2 minutes, avantageusement supérieur à 5 minutes et voire

mieux supérieur à 10 minutes. Le test de cette norme qui est utilisé pour déterminer la résistance à la fissuration consiste à déposer de l'isopropanol sur une éprouvette d'essai plate, de forme rectangulaire, maintenue au-dessus  
5 d'un conformateur arrondi de rayon constant de façon à appliquer une contrainte de flexion à la surface extérieure (on pourra se reporter au paragraphe 5.6 de la norme NF EN 13559 de mai 2004 dont le titre est «Spécifications des feuilles coextrudées en ABS/Acrylique pour baignoires et  
10 receveurs de douche à usage domestique»).

Selon une deuxième variante de l'invention (variante b), la couche protectrice peut comprendre un mélange comprenant de 90 à 99,9% en poids d'un PMMA et de 0,1 à 10% d'un PVDF  
15 (c'est-à-dire un homo- ou copolymère de fluorure de vinylidène VDF comprenant au moins 50% en poids de VDF). Le PVDF améliore la résistance chimique mais aussi la tenue aux UV.

A titre d'exemple de PVDF, on peut citer ceux commercialisés par la société ARKEMA sous les références  
20 Kynar® 710, Kynar® 720 et Kynar® 740.

Selon une troisième variante de l'invention (variante c), la couche protectrice peut comprendre un PMMA qui est un  
25 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'un comonomère copolymérisable avec le MMA,
- de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique  
30 ou d'anhydride maléïque,

le total faisant 100%.

Selon cette troisième variante, le copolymère acrylique comprend, de préférence, en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
  - de 0 à 10% d'un comonomère copolymérisable avec le MMA,
  - de 0,2 à 5% d'acide acrylique et/ou méthacrylique
- 5           ou d'anhydride maléïque,
- le total faisant 100%.

On peut également envisager de mettre en œuvre un mélange de comonomères copolymérisables avec le MMA et donc le copolymère acrylique peut comprendre de 0 à 20 % et de

10           préférence de 0 à 10 % d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA.

Le comonomère copolymérisable avec le MMA est un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylaromatique tel que par

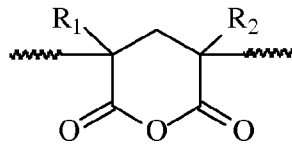
15           exemple le styrène, les styrènes substitués, l'alpha-méthylstyrène, le monochlorostyrène, le tertbutyl styrène. De préférence, il s'agit d'un (méth)acrylate d'alkyle, notamment de l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle,

20           de butyle, du méthacrylate de butyle.

Encore plus préférentiellement, le copolymère acrylique comprend en poids :

- de 95 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA),
  - de 0 à 10 % de styrène ou alpha méthyle styrène,
  - de 1 à 5% d'acide acrylique et/ou méthacrylique
- 25           et/ou d'anhydride maléïque,
- le total faisant 100%.

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



dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle. Le copolymère acrylique comprend donc des fonctions acides, certaines d'entre elles ayant réagi par déshydratation intramoléculaire pour donner des fonctions anhydride.

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.

La présence des fonctions acides et/ou anhydride améliore la tenue à la rayure. Ainsi, le grade ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121 commercialisé par Altuglas International ou bien les grades PLEXIGLAS<sup>®</sup> FT15 ou PLEXIGLAS<sup>®</sup> HW55 commercialisés par ROEHM sont des exemples de copolymère acrylique. Le grade ALTUGLAS<sup>®</sup> HT 121 qui comprend environ 3-7% poids de fonctions acide méthacrylique ou anhydride (3-7% pour 93-97% de MMA) présente une dureté Rockwell selon ASTM D-785 de M-102 alors que la dureté du grade ALTUGLAS<sup>®</sup> MI7T qui ne contient pas de fonctions acide ou anhydride n'est que de M-68.

Selon l'une quelconque des variantes de l'invention, le PMMA ou le copolymère acrylique peut être renforcé à l'impact à l'aide d'au moins un modifiant choc.

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 multicouches, 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  $-5^\circ\text{C}$  et au moins une couche rigide (ou dure), c'est-à-dire formée d'un polymère ayant une  $T_g$  supérieure à  $25^\circ\text{C}$ .

De préférence, le polymère de  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$  est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 50 à 100 parts d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ , 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  $25^\circ\text{C}$  est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 70 à 100 parts d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$ , 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  $C_1-C_{10}$  est de préférence l'acrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, d'octyle. Le

(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est de préférence le méthacrylate de méthyle. Le monomère monoinsaturé copolymérisable peut être un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, le styrène, l'alpha-méthyl styrène, le butyl styrène, 5 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 10 1,3-butylèneglycol, le diméthacrylate de 1,4-butylène glycol, le divinyl benzène, le triacrylate de triméthylpropane (TMPTA).

Les particules multicouches peuvent être de différentes 15 morphologies. On peut par exemple utiliser des particules du type :

- 20 - « 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. 25 telles que décrites par exemple dans les demandes **US 3793402** et **US 2004/0030046 A1** ;
- 30 - « 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

multicouches sont préparées à l'aide de la polymérisation en émulsion aqueuse, en plusieurs étapes. Au cours de la 1<sup>ère</sup> 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<sup>ère</sup> 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 PMMA ou 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 25 parts, pour 100 parts de PMMA. Par exemple, dans la première variante de l'invention (variante a), la proportion en modifiants chocs est avantageusement supérieure à 20 %, et de préférence comprise dans la gamme allant de 20 à 40 %.

**S'agissant de la couche ductile intermédiaire (II)**, celle-ci comprend un copolymère séquencé de formule  $BA_n$  composé :

- d'une séquence polymère B comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ , et
- de n séquences polymère A, reliées à la séquence polymère B par des liaisons covalentes, n désignant

un entier compris entre 1 et 10, comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  supérieure à 0°C.

5 S'agissant de la séquence B, celle-ci est obtenue à partir d'un mélange  $M_B$  comprenant en poids au moins 60%, avantageusement au moins 70%, de préférence au moins 80% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à -5°C. De préférence, la  $T_g$  du monomère  
10 (méth)acrylique est inférieure à -15°C, encore plus préférentiellement inférieure à -25°C. De préférence, le monomère (méth)acrylique de la séquence polymère B est le (méth)acrylate de butyle, de 2-éthylhexyle ou d'octyle.

15 Le mélange  $M_B$  comprend en poids :

- de 60% à 100%, avantageusement de 70% à 100%, de préférence de 80% à 100% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à -5°C, pour respectivement
- 20 • de 0 à 40%, avantageusement de 0 à 30%, de préférence de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable avec le monomère (méth)acrylique.

De préférence, le comonomère copolymérisable est un  
25 monomère (méth)acrylique différent du monomère (méth)acrylique de  $T_g$  inférieure à -5°C ou un monomère vinylaromatique. Comme monomère vinylaromatique, on peut citer là encore de manière avantageuse le styrène ou alpha méthylstyrène.

30

La masse moléculaire en poids de la séquence B est comprise entre 40000 et 200000 g/mol, avantageusement entre 50000 et 150000 g/mol (exprimée en équivalents PMMA).

S'agissant des séquences A, celles-ci sont obtenues à partir d'un mélange  $M_A$  comprenant en poids au moins 60%, avantageusement au moins 70%, de préférence au moins 80% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  supérieure à 0°C. De préférence, la  $T_g$  du monomère (méth)acrylique des séquences polymère A est supérieure à 25°C, encore plus préférentiellement supérieure à 50°C. De préférence, le monomère (méth)acrylique des séquences polymère A est le méthacrylate de méthyle. Les séquences A peuvent être identiques ou différentes.

Le mélange  $M_A$  comprend :

- de 60% à 100%, avantageusement de 70% à 100%, de préférence de 80% à 100% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  supérieure à 0°C, pour respectivement
- de 0 à 40%, avantageusement de 0 à 30%, de préférence de 0 à 20% d'au moins un monomère copolymérisable avec le monomère (méth)acrylique.

De préférence, le comonomère copolymérisable est un monomère (méth)acrylique différent du monomère (méth)acrylique de  $T_g$  supérieure à 0°C ou un monomère vinyларomatique. Comme monomère vinyларomatique, on peut citer là encore de manière avantageuse le styrène ou alpha méthylstyrène.

La masse moléculaire en poids de chacune des séquences A est comprise entre 10000 et 150000 g/mol, avantageusement entre 30000 et 100000 g/mol (exprimée en équivalents PMMA).

La séquence B présente une  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure à  $-15^\circ\text{C}$ , encore plus préférentiellement inférieure à  $-25^\circ\text{C}$ . Les séquences A présentent une  $T_g$  supérieure à  $0^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure à  $25^\circ\text{C}$ , encore plus préférentiellement supérieure à  $50^\circ\text{C}$ . L'homme de l'art sait choisir les monomères constituant les séquences A et B pour régler leur  $T_g$ . Il peut utiliser notamment la loi de Fox (voir à ce propos : Bulletin of the American Physical Society 1, 3, page 123 (1956)).

De préférence, on choisira la séquence B et les séquences A de façon à ce qu'elles soient incompatibles, c'est-à-dire telles qu'elles présentent un paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB} > 0$  à température ambiante. Ceci entraîne une séparation de phase avec formation d'une structure diphasique à l'échelle microscopique (phénomène appelé microséparation de phase). Le copolymère séquencé est nanostructuré c'est-à-dire qu'il se forme des phases dont la taille est inférieure à 100 nm, de préférence comprise entre 10 et 50 nm.

La couche ductile intermédiaire (II) peut comprendre aussi un additif choc de type noyau-écorce dont la proportion varie de 0 à 60 parts, de préférence de 0 à 30 parts, pour 100 parts de copolymère séquencé.

La couche ductile intermédiaire (II) a pour fonction de renforcer la résistance à l'impact de l'ensemble polymère thermoplastique/couche protectrice et d'assurer l'adhésion entre les couches qui lui sont en contact. En effet, le PMMA ou le copolymère acrylique étant des matériaux fragiles, la résistance à l'impact de l'ensemble couche

protectrice (I)/polymère thermoplastique (III) est inférieure à celle du polymère thermoplastique seul, voire même sensiblement équivalente à celle de la couche protectrice. Lors d'un impact, une fissure amorcée dans la  
5 couche protectrice se propage sans obstacle jusqu'au polymère thermoplastique et peut endommager ce dernier. En présence de la couche ductile intermédiaire, la résistance à l'impact de l'ensemble est conservée voire améliorée par rapport au polymère thermoplastique car, dans ce cas, la  
10 fissure est arrêtée par la couche ductile intermédiaire.

#### **le copolymère séquencé BA<sub>n</sub>**

Selon la définition donnée par l'IUPAC (voir IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nde</sup> édition (1997),  
15 1996, 68, 2303), un copolymère séquencé est constitué de macromolécules ayant plusieurs séquences polymères accolées, chimiquement différentes c'est-à-dire dérivées de monomères différents ou bien dérivées des mêmes monomères mais selon des distributions différentes. On pourra aussi  
20 se reporter à Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3<sup>ème</sup> éd., Vol.6, p.798 pour plus de détails sur les copolymères séquencés.

Le copolymère séquencé peut être linéaire, en étoile ou en  
25 peigne (*brush copolymer*). Le copolymère linéaire est du type ABA (n=2) (c'est-à-dire composé dans l'ordre de deux séquences A reliées aux deux côtés d'une séquence centrale B). Dans le cas d'un copolymère séquence en étoile ou en peigne, n est supérieur à 2.

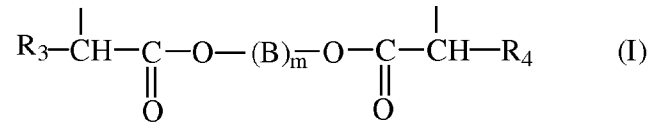
30

Les polymères séquencés peuvent être préparés par une polymérisation dite vivante. Il peut s'agir d'une polymérisation par transfert de groupe utilisant un système

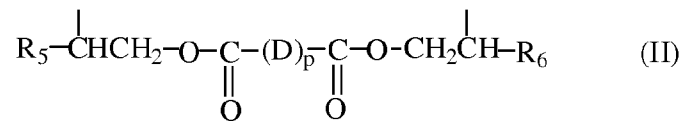
associant un silylcétène et un acide de Lewis comme décrit dans la demande japonaise **JP 62-292806**. Il peut s'agir aussi d'une technique de polymérisation radicalaire contrôlée du type NMP (Nitroxide-Mediated Polymerisation),  
5 ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) ou RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer). On trouvera des informations sur ces techniques dans les publications suivantes : D. A. Shipp et al., "Water-borne block copolymer synthesis and a simple and effective one-  
10 pot synthesis of acrylate-methacrylate block copolymers by atom transfer radical polymerization," Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1999, Vol. 40, p.448; Y. K. Chong et al., "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization:  
15 the RAFT process," Macromolecules, March 1999, Vol.32, N° 6, pp. 2071-2074; G. Moineau et al., "Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-block-poly(n-butyl acrylate)-block-poly(methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP)  
20 catalyzed by  $\text{NiBr}_2(\text{PPH}_3)_2$ , Macromolecules 1999, Vol.32, N°25, pp. 8277-8282".

On utilise avantageusement la polymérisation de type NMP pour préparer le copolymère séquencé en présence d'une  
25 alcoxyamine de formule  $\text{ZT}_n$  dans laquelle Z désigne un groupement multivalent et T un nitroxyde. Z désigne un groupement multivalent c'est-à-dire un groupement susceptible de libérer après activation n sites radicalaires. L'activation en question se produit par  
30 rupture des liaisons covalentes Z-T.

A titre d'exemple, Z peut être choisi parmi les groupements (I) à (VIII) suivants :

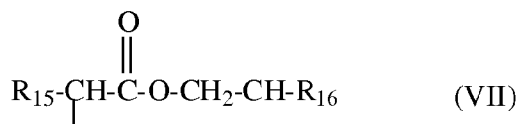


dans laquelle  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, des radicaux phényle ou thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4 ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; un radical benzyle, un radical cycloalkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 3 à 12, un radical comportant une ou plusieurs insaturations ; B représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 20 ; m est un nombre entier allant de 1 à 10 ;

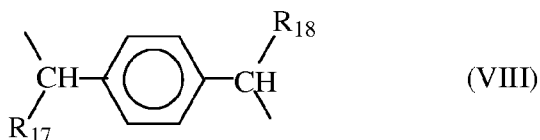


dans laquelle  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aryle, pyridyle, furyle, thiényle éventuellement substitués par un atome d'halogène tel que F, Cl, Br, ou bien par un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4, ou bien encore par des radicaux nitro, alcoxy, aryloxy, carbonyle, carboxy ; D représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6, un radical phénylène, un radical cycloalkylène ; p étant un nombre entier allant de 1 à 10 ;





dans laquelle  $\text{R}_{15}$  a la même signification que  $\text{R}_3$  de la formule (I),  $\text{R}_{16}$  a la même signification que  $\text{R}_5$  ou  $\text{R}_6$  de la formule (II) ;



5

dans laquelle  $\text{R}_{17}$  et  $\text{R}_{18}$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical aryle, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un hétéro atome.

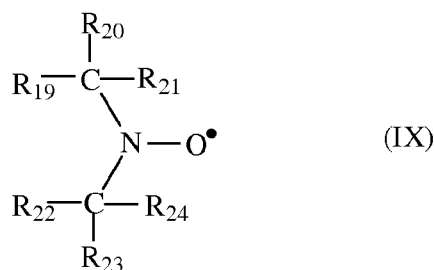
T désigne un nitroxyde qui est un radical libre stable présentant un groupement  $=\text{N}-\text{O}^\bullet$  c'est-à-dire un groupement sur lequel est présent un électron célibataire. On désigne par radical libre stable un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, qu'il peut être manipulé et conservé pendant une durée bien plus longue que la majorité des radicaux libres (voir à ce propos, *Accounts of Chemical Research* **1976**, *9*, 13-19). Le radical libre stable se distingue ainsi des radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (de quelques millisecondes à quelques secondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, les hydroperoxydes ou les amorceurs azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation alors que les radicaux libres stables tendent généralement à la ralentir. On peut dire qu'un radical libre est stable au

25

sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions habituelles de l'invention, la durée de vie moyenne du radical est d'au moins une minute.

5

T est représenté par la structure :



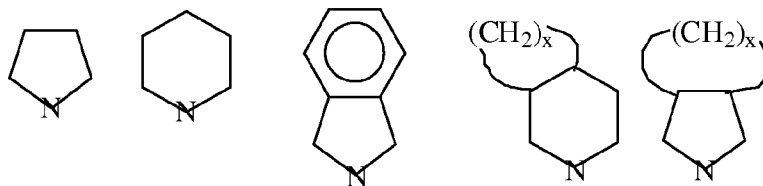
dans laquelle  $\text{R}_{19}$ ,  $\text{R}_{20}$ ,  $\text{R}_{21}$ ,  $\text{R}_{22}$ ,  $\text{R}_{24}$  et  $\text{R}_{24}$  désignent des groupements :

- 10
- alkyles linéaires ou branchés en  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , de préférence en  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, tertio-butyle, néopentyle, substitués ou non,
  - aryles en  $\text{C}_6-\text{C}_{30}$  substitués ou non tels que

15

  - benzyle, aryl(phényl)
  - cycliques saturés en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$

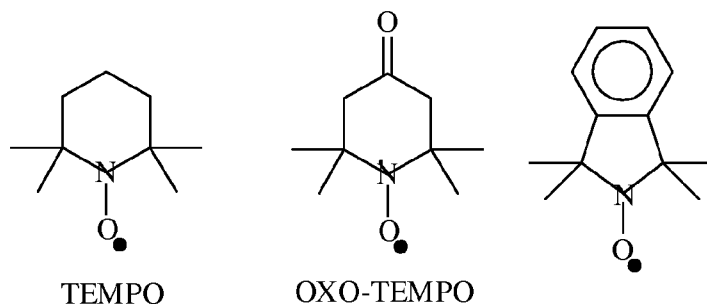
et dans laquelle les groupements  $\text{R}_9$  et  $\text{R}_{22}$  peuvent faire partie d'une structure cyclique  $\text{R}_{19}-\text{CNC}-\text{R}_{22}$  éventuellement substituée pouvant être choisie parmi :



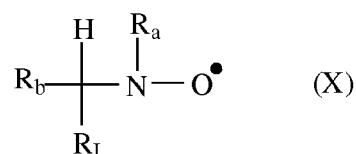
20

dans lesquelles  $x$  désigne un entier compris entre 1 et 12.

A titre d'exemples, on pourra utiliser les nitroxydes suivants :



De manière particulièrement préférée, les nitroxydes de formule (X) sont utilisés dans le cadre de l'invention :



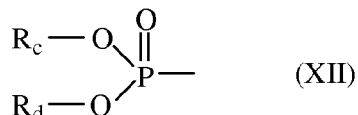
5  $\text{R}_a$  et  $\text{R}_b$  désignant des groupements alkyles identiques ou différents possédant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement reliés entre eux de façon à former un cycle et éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alcoxy ou amino,

10  $\text{R}_L$  désignant un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, de préférence supérieur à 30 g/mol. Le groupement  $\text{R}_L$  peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mol. Il s'agit de préférence d'un groupement phosphoré de formule générale (XI) :



15 dans laquelle X et Y, pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle et peuvent comprendre de 1 à 20  
 20 atomes de carbone ; X et/ou Y peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore, de brome ou de fluor.

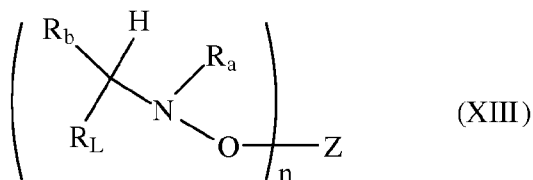
De manière avantageuse,  $R_L$  est un groupement phosphonate de formule :



5 dans lequel  $R_c$  et  $R_d$  sont deux groupements alkyles identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle, comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement substitués ou non.

10 Le groupement  $R_L$  peut également comprendre au moins un cycle aromatique tel que le radical phényle ou le radical naphthyle, substitué par exemple par un ou plusieurs radical(aux) alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

15 Les nitroxydes de formule (X) sont préférés car ils permettent d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation radicalaire des monomères (méth)acryliques comme cela est enseigné dans **WO 03/062293**. Ils permettent d'obtenir des masses moléculaires plus élevées que des nitroxydes comme le TEMPO. Les alcoxyamines de formule (XIII) ayant un  
20 nitroxyde de formule (X) sont donc préférées :

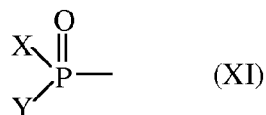


dans laquelle :

Z désigne un groupement multivalent ;

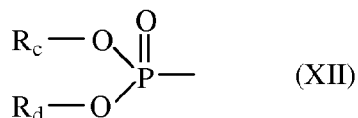
25  $R_a$  et  $R_b$  désignent des groupements alkyles identiques ou différents possédant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement reliés entre eux de façon à former un cycle et éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alcoxy ou amino ;

$R_L$  désigne un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, de préférence supérieur à 30 g/mol. Le groupement  $R_L$  peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mol. Il s'agit de préférence  
5 d'un groupement phosphoré de formule générale (XI) :



dans laquelle X et Y, pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle et peuvent comprendre de 1 à 20  
10 atomes de carbone ; X et/ou Y peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore, de brome ou de fluor.

15 De manière avantageuse,  $R_L$  est un groupement phosphonate de formule :

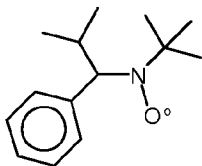


dans lequel  $R_c$  et  $R_d$  sont deux groupements alkyles identiques ou différents, éventuellement reliés de manière  
20 à former un cycle, comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, éventuellement substitués ou non.

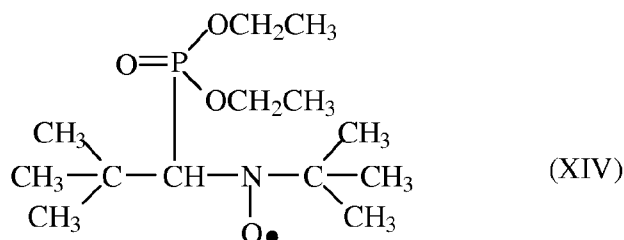
Le groupement  $R_L$  peut également comprendre au moins un cycle aromatique tel que le radical phényle ou le radical naphthyle, substitué par exemple par un ou plusieurs  
25 radical(aux) alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

A titre d'exemple de nitroxyde de formule (X) pouvant être porté par l'alcoxyamine (XIII), on peut citer : le N-

tertio-butyl-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde; le N-(2-hydroxyméthylpropyl)-1-phényl-2-méthylpropyl nitroxyde; le N-tertio-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl-propyl nitroxyde; le N-tertio-butyl-1-di(2,2,2-trifluoro-éthyl)phosphono-2,2-diméthylpropyl-nitroxyde; le N-tertio-butyl[(1-diéthylphosphono)-2-méthylpropyl]nitroxyde; le N-(1-méthyléthyl)-1-cyclohexyl-1-(diéthyl-phosphono) nitroxyde; le N-(1-phénylbenzyl)-[(1-diéthylphosphono)-1-méthyléthyl]nitroxyde; le N-phényl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde; le N-phényl-1-diéthylphosphono-1-méthyléthyl nitroxyde; le N-(1-phényl-2-méthylpropyl)-1-diéthylphosphonométhyléthyl nitroxyde; ainsi que le nitroxyde de formule :



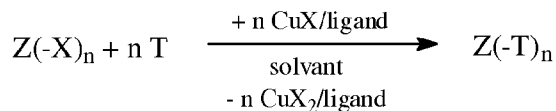
Le nitroxyde de formule (XIV) est particulièrement préféré :



Il s'agit du N-tertio-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxyde, couramment appelé SG1 pour simplifier. Ce nitroxyde permet de contrôler efficacement la polymérisation des monomères (méth)acryliques.

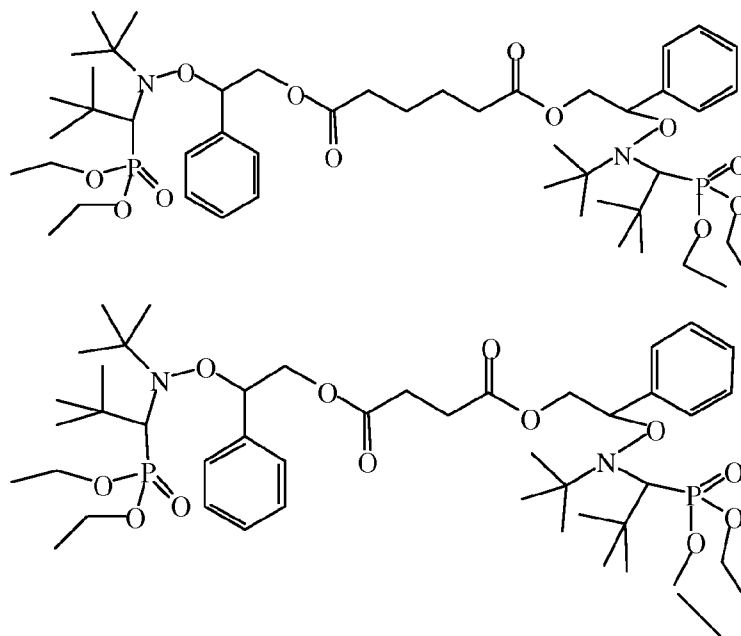
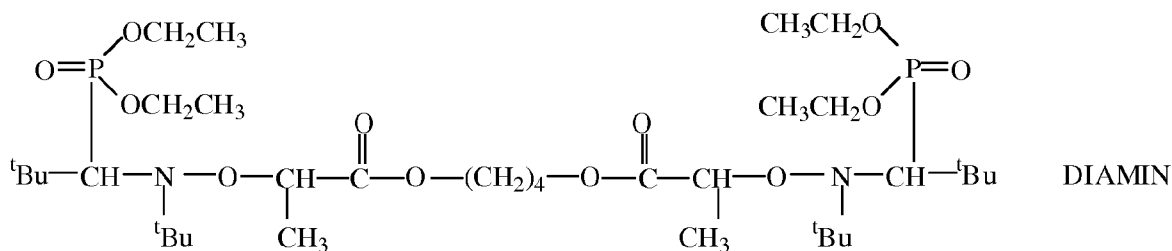
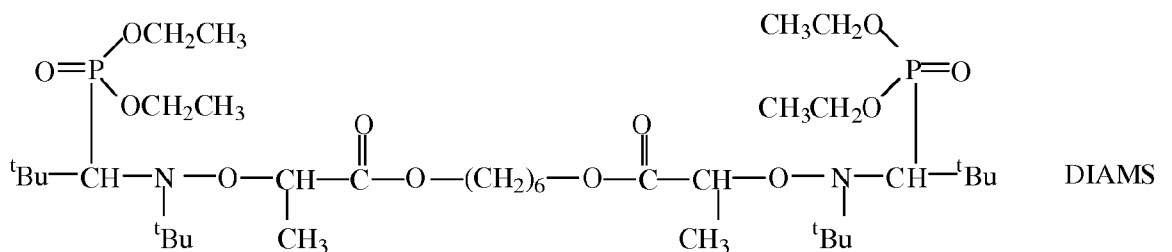
Les alcoxyamines peuvent être préparées par des recettes décrites par exemple dans **US590549** ou dans **FR99.04405**. Une méthode pouvant être utilisée consiste à réaliser le couplage d'un radical carboné avec un nitroxyde. Le

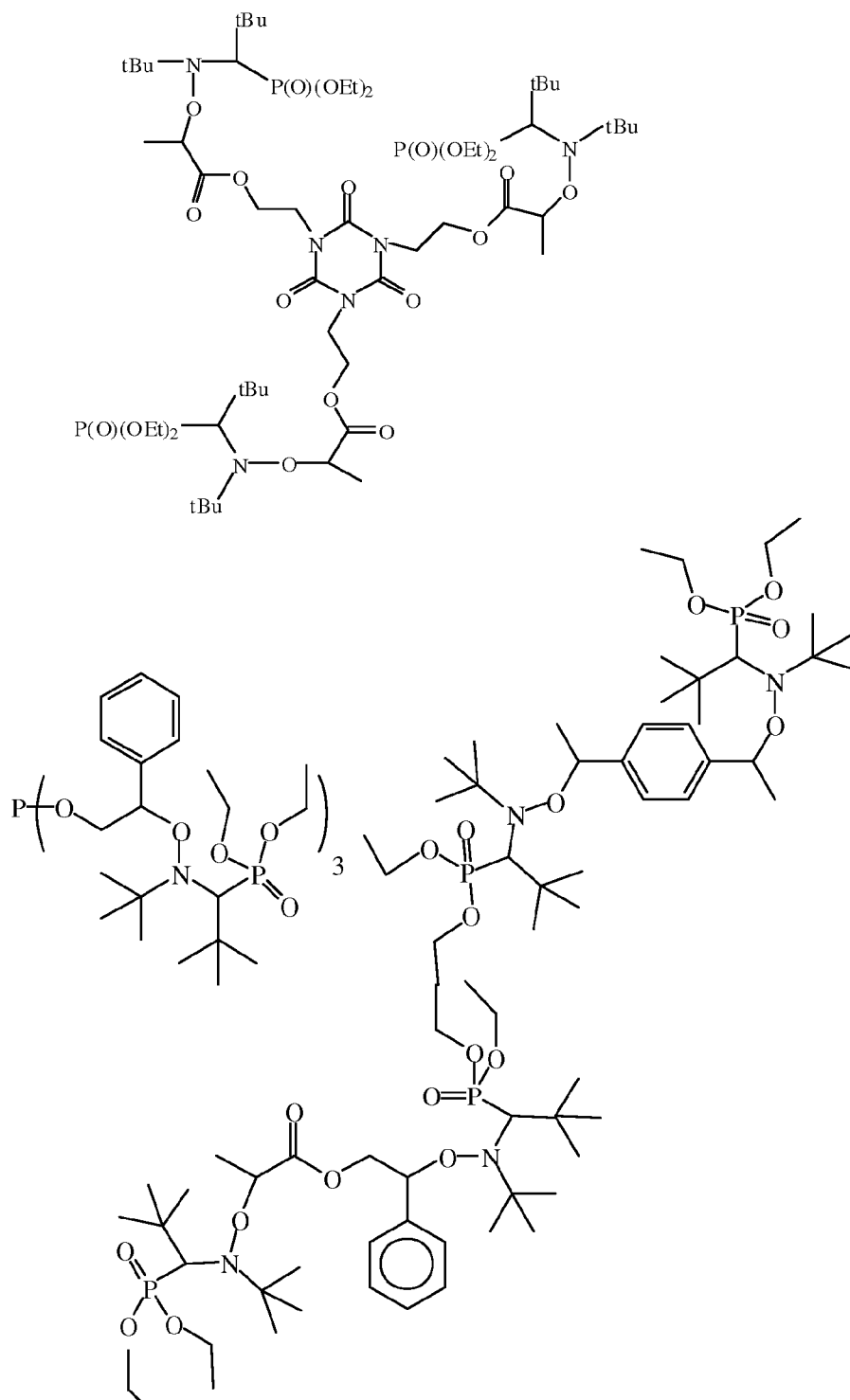
couplage peut être réalisé à partir d'un dérivé halogéné en présence d'un système organométallique comme CuX/ligand (X=Cl ou Br) selon une réaction de type ATRA (Atom Transfer Radical Addition) tel que décrit par D. Greszta et coll. dans *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661-7670.



Des alcoxyamines pouvant être utilisées dans le cadre de l'invention sont représentées ci-dessous :

10





5 L'alcoxyamine DIAMINS est l'alcoxyamine préférée.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en combinant plusieurs alcoxyamines répondant à la formule (I), en particulier plusieurs alcoxyamines de formule (XIII).

5

Un procédé d'obtention du copolymère séquencé  $BA_n$  comprend les étapes suivantes :

1. on prépare la séquence B en chauffant le mélange  $M_B$  en présence d'au moins une alcoxyamine  $ZT_n$ , le chauffage étant effectué à une température suffisante pour activer l'alcoxyamine et polymériser le mélange  $M_B$  jusqu'à une conversion d'au moins 60%,

10

2. on prépare les séquences A en chauffant la séquence B obtenue à l'étape 1 en présence du mélange  $M_A$ , le chauffage étant effectué à une température suffisante pour activer la séquence B et polymériser le mélange  $M_A$ .

15

L'amorçage de la polymérisation conduisant à la séquence B est réalisé par l'alcoxyamine  $ZT_n$ . L'amorçage de la polymérisation conduisant aux séquences A est réalisé par la réactivation de la séquence B.

20

Afin d'assurer un meilleur contrôle de la polymérisation, on peut ajouter à l'étape 1 et/ou 2 un nitroxyde, identique ou différent de celui qui est porté sur l'alcoxyamine. La proportion molaire du nitroxyde ajouté par rapport à l'alcoxyamine  $ZT_n$  est comprise entre 0 et 20%, de préférence entre 0 et 10%.

25

30

La conversion en monomère(s) du mélange  $M_B$  à l'étape 1 est comprise entre 60 et 100%. De préférence, afin de conserver

le contrôle de la polymérisation, la conversion est comprise entre 60 et 95%, avantageusement entre 70 et 95%.

A chacune des étapes, on peut éliminer sous vide, éventuellement en chauffant, tout ou partie du ou des monomère(s) non converti(s). On peut aussi finir de convertir tout ou partie du ou des monomère(s) non converti(s) à chaque étape en introduisant au cours de cette étape au moins un amorceur radicalaire. L'amorceur radicalaire peut être introduit à chaque étape avant ou bien après la préparation de la(les) séquence(s) correspondante(s). Dans le cas où l'amorceur radicalaire est introduit après la préparation de la séquence B, il sera choisi de façon à ce qu'il présente une température  $T_{1/2, 1h}$  (c'est-à-dire la température pour avoir un temps de demi-vie de 1 h) qui est 20°C inférieure à la température de réactivation de la séquence B. L'amorceur radicalaire peut être un amorceur organique ou bien inorganique comme par exemple un persulfate. L'azobisisobutyronitrile ou le LUPEROX<sup>®</sup> 546 sont deux exemples d'amorceurs radicalaires adéquats.

Il est possible que le contrôle de la polymérisation ne soit pas parfait et que le mélange de monomère(s) conduisant aux séquences A conduise aussi en partie à un polymère A de même composition que les séquences A. On obtient une composition comprenant de 50 à 100 parts de copolymère séquencé BA<sub>n</sub> et de 0 à 50 parts de polymère A ayant la même composition que les séquences A. Cette composition peut être utilisée aussi pour la couche ductile intermédiaire.

Chacune des étapes du procédé peut être conduite selon un procédé masse, en solution dans un solvant ou en milieu dispersé aqueux (émulsion, suspension).

- 5 Dans le cas où l'on souhaite préparer le copolymère séquencé en milieu dispersé aqueux, on peut conduire les deux étapes en milieu dispersé aqueux ou seulement l'étape 2. Dans ce cas, la séquence B aura été au préalable préparée à l'étape 1 selon un procédé masse ou en solution  
10 dans un solvant.

Un exemple de procédé de préparation du copolymère séquencé  $BA_n$  en milieu dispersé aqueux dans lequel la séquence B a été au préalable préparée selon un procédé masse ou en  
15 solution dans un solvant à l'aide d'une alcoxyamine  $ZT_n$  comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit l'eau, au moins un agent dispersant, la séquence B et le mélange  $M_A$ ,
- b) on polymérise le mélange  $M_A$  en chauffant à une  
20 température suffisante pour activer la séquence B,
- c) on récupère le copolymère séquencé  $BA_n$ .

Les étapes a) et b) sont faites sous agitation.

L'agent dispersant est un composé qui stabilise l'émulsion  
25 ou la suspension. Il peut s'agir par exemple d'un tensioactif ou d'un colloïde protecteur.

Le copolymère séquencé est récupéré sous forme de particules dont la taille dépend des conditions opératoires  
30 et du procédé utilisé (émulsion, suspension). Le copolymère est par la suite avantageusement mis sous la forme de granulés, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.

On peut introduire avant et/ou à la fin de l'étape b) un amorceur radicalaire. Si l'amorceur radicalaire est introduit entre l'étape a) et l'étape b), c'est-à-dire avant la réactivation de la séquence B, on le choisit de préférence de sorte que sa température  $T_{1/2, 1h}$  (c'est-à-dire la température pour avoir un temps de demi-vie de 1 h) soit de 20°C inférieure à la température de réactivation de la séquence B.

10 On peut introduire aussi un agent de transfert avant et/ou à la fin de l'étape b). Par exemple, l'agent de transfert peut être l'octyle mercaptan.

#### **Additifs**

15 La couche protectrice (I), la couche intermédiaire (I') et la couche ductile intermédiaire (II) peuvent chacune comprendre un ou plusieurs additifs choisis parmi les :

- stabilisants thermiques;
- lubrifiants;
- 20 • 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**).
- 25
- 30 • pigments et/ou colorants.

La proportion d'anti-UV varie de 0 à 10 parts, avantageusement de 0,2 à 10 parts, de préférence de 0,5 à 5 parts, d'anti-UV pour 100 parts de polymère. 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.

Lorsqu'on cherche à obtenir un effet dit de profondeur de couleur, la couche protectrice (I) est transparente et sans aucun pigment et la couche ductile intermédiaire (II) comprend au moins un pigment et/ou un colorant, dont la proportion varie de 0 à 20 parts, avantageusement de 0,2 à 10 parts, de préférence de 0,5 à 5 parts, pour 100 parts de polymère. On trouvera une liste de pigments utilisables dans le document « Plastics Additives and Modifiers Handbook, Section VIII, Colorants », J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, pages 884-954, incorporé par référence à la présente demande. A titre d'exemples de pigments utilisables, on peut citer le dioxyde de titane (blanc), l'argile (beige), les particules métalliques (effet métallisé) ou les particules de mica traité de la marque IRIODIN® commercialisées par MERCK.

30

Selon une variante pour obtenir cet effet, une couche intermédiaire (I') comprenant au moins un pigment et/ou un colorant est disposée entre les couches (I) et (II). Le

pigment et/ou colorant est dispersé dans un polymère thermoplastique, qui est de préférence un PMMA, c'est-à-dire un homo- ou copolymère du MMA comprenant au moins 50% en poids de MMA. La proportion de pigment et/ou colorant varie de 1 à 50 parts de pigment pour 100 parts du polymère thermoplastique.

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

- 10       • polyester saturé (PET, PETg, PBT,...) ;
- copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ;
- copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) ;
- copolymère acrylic-styrène-acrylonitrile (ASA);
- polystyrène (PS cristal ou choc);
- 15       • polypropylène (PP);
- polyéthylène (PE);
- polycarbonate (PC);
- PPO ;
- polysulphone ;
- 20       • polychlorure de vinyle (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 pour protéger un polymère thermoplastique consistant à superposer dans l'ordre par coextrusion, par compression à chaud, par multiinjection:

- une couche protectrice (I) comprenant :

a) un PMMA qui présente un temps de fissuration selon les conditions de la norme **EN 13559** qui est supérieur à 2 minutes, voire mieux supérieur à 10 minutes ;

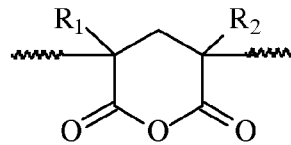
ou bien

5 b) un mélange comprenant en poids de 90 à 99,9% d'un PMMA et de 0,1 à 10% d'un PVDF ;

ou bien

c) un copolymère acrylique qui comprend en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- 10 - de 0 à 20%, et de préférence de 0 à 10%, d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA,
- de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'anhydride maléïque et/ou de groupements



anhydride de formule

15 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle, le total faisant 100%,

• une couche ductile intermédiaire (II) comprenant un copolymère séquencé de formule BA<sub>n</sub> composé :

- d'une séquence polymère B comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> inférieure à -5°C, et
- de n séquences polymère A, reliées à la séquence polymère B par des liaisons covalentes, n désignant un entier compris entre 1 et 10, comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une T<sub>g</sub> supérieure à 0°C,

• une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III).

30

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  
5 matières fondues constituant chacune des couches. Selon une 1<sup>ère</sup> technique de multiinjection, les matières fondues sont injectées en même temps dans le moule. Selon une 2<sup>ème</sup> technique, un insert mobile est situé dans le moule. Par cet insert, on injecte dans le moule une matière fondue,  
10 puis l'insert mobile est déplacé pour injecter une autre matière fondue.

La technique préférée est la coextrusion qui s'appuie sur l'utilisation d'autant d'extrudeuses qu'il y a de couches à  
15 extruder (pour plus de détails, on pourra se reporter à l'ouvrage *Principles of Polymer Processing* de Z.Tadmor, édition Wiley, 1979). Cette technique est plus souple que les précédentes et permet d'obtenir des structures multicouches même pour aux géométries compliquées, par  
20 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  
25 normalisation 4<sup>ème</sup> édition, Nathan, p. 126). Le document **US 5318737** décrit un exemple de coextrusion avec un polymère thermoplastique.

De préférence, l'épaisseur totale des couches (I) et (II)  
30 est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence 350  $\mu\text{m}$ . De préférence, l'épaisseur totale des couches (I), (I') et (II) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence 350  $\mu\text{m}$ .

**Structure multicouche**

La structure multicouche comprend dans l'ordre :

- 5 • une couche protectrice (I) telle que définie précédemment (c'est-à-dire pouvant être du type a), b) ou c)),
- éventuellement une couche intermédiaire (I') comprenant au moins un pigment et/ou un colorant,
- une couche ductile intermédiaire (II) tel que défini précédemment,
- 10 • une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III),

les couches étant disposées l'une sur l'autre dans l'ordre (I), (I'), (II) et (III) indiqué.

- 15 De préférence, si la couche intermédiaire (I'), l'épaisseur totale des couches (I) et (II) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence supérieure à 350  $\mu\text{m}$ . De préférence, l'épaisseur totale des couches (I), (I') et (II) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence 350  $\mu\text{m}$ . Avec une technologie FIM, il
- 20 n'est pas possible d'obtenir une protection épaisse du polymère thermoplastique comme cela est décrit dans les demandes **EP 1541339 A1** et **EP 1543953 A2** pour lesquelles l'épaisseur totale des couches du film est comprise entre 40 et 300  $\mu\text{m}$ .

25

Les couches (I) à (III) sont coextrudées, comprimées à chaud ou multiinjectées et de préférence coextrudées.

- 30 De préférence, la couche protectrice (I) a une épaisseur comprise entre 10 et 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ . De préférence, la couche ductile intermédiaire (II) a une épaisseur comprise entre 100 et

1000  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ . De préférence, la couche intermédiaire (I') a une épaisseur comprise entre 10 et 80  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ .

## 5 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 :

- 10       • de boîtiers ou carters de tondeuses, de tronçonneuses, de jet-skis, d'appareils ménagers, ... ;
- de coffres de toits de voiture ;
- de pièces de carrosserie ;
- 15       • de plaques minéralogiques ;
- des panneaux muraux extérieurs de caravanes et de mobil-homes ;
- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
- des panneaux de cabines de douche ;
- 20       • de portes de bâtiments ;
- de moulures de fenêtres ;
- de panneaux de bardage.

On utilise avantageusement le PVC comme polymère thermoplastique dans la fabrication de pièces qui sont  
25 destinées à des applications extérieures telles que des portes de bâtiments, des gouttières, des moulures de fenêtres ou des bardages. Cependant, la dégradation du PVC sous l'effet des rayons UV entraîne un changement de  
30 couleur (surtout dans les teintes sombres telles que le bleu ou le noir) et/ou une diminution de sa résistance à l'impact. De plus, les panneaux en PVC contiennent généralement comme stabilisant UV du dioxyde de titane qui

joue aussi le rôle de pigment blanc. La proportion de dioxyde de titane est généralement de l'ordre de 3% ce qui rend difficile l'obtention de teintes sombres. Les panneaux ne peuvent être teints qu'en des teintes claires ou pastel.

5 L'invention résout le problème de coloration et/ou protection UV des panneaux de façade extérieure en PVC tout en préservant la résistance à l'impact du PVC.

On utilise avantageusement l'ABS comme polymère

10 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. L'ABS présente une brillance de l'ordre de 40-50 sous un angle de 60°. Grâce à l'invention,

15 il est possible d'obtenir une brillance comprise entre 70 et 95, de préférence entre 85 et 90 sous un angle de 60° tout en conservant la résistance à l'impact de l'ABS et en protégeant l'ABS.

20 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  
5 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 multicouches comprenant notamment une couche  
(III) d'ABS ont été préparées par compression à chaud.  
10 Seule la nature de la couche protectrice (I) change entre  
ces différentes structures.

**Compositions des différentes structures :**

Pour la structure **1** (conforme à l'art antérieur - à titre  
15 comparatif) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS<sup>®</sup> V044  
Le produit ALTUGLAS<sup>®</sup> V044A est un copolymère acrylique  
obtenu à partir de MMA et d'environ 4 à 9 % de EA.

Pour la structure **2** (conforme à l'invention - selon la  
variante a) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS<sup>®</sup> MI7T.  
20 L'ALTUGLAS<sup>®</sup> MI7T est un copolymère acrylique refermant de  
20 à 30 % de modifiants choc type « dur-mou-dur » tel que  
défini dans le brevet US 3793404.

Pour la structure **3** (conforme à l'invention - selon la  
variante a) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS<sup>®</sup> MI8E.  
25 L'ALTUGLAS<sup>®</sup> MI8E copolymère acrylique renfermant de 30 à 40  
% de modifiants choc type « dur-mou-dur » tel que défini  
dans le brevet US 3793404.

Pour la structure **4** (conforme à l'invention - selon la  
variante c) la couche protectrice est de l'ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121  
30 (copolymère acrylique qui comprend 3 à 7 % fonctions acide  
méthacrylique ou anhydride pour 93 à 97 % de MMA).

- Pour la structure **5** (conforme à l'invention - selon la variante c) la couche protectrice est du PLEXIGLAS<sup>®</sup> FT15. (copolymère acrylique commercialisé par la société Roehm).
- Pour la structure **6** (conforme à l'invention - selon la variante b) la couche protectrice est constitué d'un mélange PMMA + PVDF. Ce mélange, mélange 1 renferme 95,0% ALTUGLAS<sup>®</sup> MI7T et de 5,0% Kynar<sup>®</sup> 720. Le Kynar 720 est un produit vendu par ARKEMA. (homopolymère de PVDF ayant une MFR de 20g/10 min (230°C ; 5kg)).
- 10 Pour la structure **7** (conforme à l'invention - selon la variante b) la couche protectrice est constitué d'un mélange PMMA + PVDF. Ce mélange, mélange 2 renferme 90,0% d'ALTUGLAS<sup>®</sup> HT121 + 10% Kynar<sup>®</sup> 720. L'HT 121 est un copolymère commercialisé par la société ARKEMA qui comprend
- 15 environ 3 à 7 % de fonctions acide méthacrylique ou anhydride pour 93 à 97 % de MMA)

**Préparation de la couche protectrice (I) :**

- Conditions d'obtention des mélanges 1 et 2 renfermant un mélange de PMMA et PVDF à l'aide d'une extrudeuse Buss:
- 20 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) :
- 25 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,
  - 30 - Vitesse de tirage : 5,5 m/min
  - Vitesse de vis : 39 rpm
  - Température de refroidissement: 80°C

- Epaisseur 100  $\mu\text{m}$

**Préparation de la couche ductile intermédiaire (II) :**

Conformément au mode opératoire divulgué dans la demande W0  
5 06/053984 à l'exemple 4 (copolymère triséquencé 4)

**Conditions d'obtention des structures multicouches ABS  
(III) /couche ductile (II) /couche protectrice (I) :** par

compression à la presse chauffante.

10 Paramètres de marche :

Cadres : 3,1 mm

Températures 180 °C

Préchauffe 3 minutes.

Maintien 3 minutes sous 100 bars

15 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  
20 Erichsen, ainsi que la tenue à la fissuration sous  
contrainte, selon les conditions décrites dans la norme EN-  
13559. Enfin, ces différentes structures ont été évaluées à  
l'aide d'un test de flexion rapide. (cf tableau 1)

25 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,

30 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 :

On mesure la résilience ( $Re$ ), exprimée en  $\text{kJ/m}^2$ , sur des  
5 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  
10 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  
15 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  
20 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  
25 lors du chargement. La résistance à la flexion, notée  $Re$ ,  
est l'énergie de rupture relative à la section droite  
centrale du barreau exprimée en  $\text{kJ/m}^2$ .

Tableau 1

Structure	Résistance à la fissuration sous contrainte (min)	résistance rayure Erichsen* (µm)	Re (KJ/m2)
ABS seul (comp.)		160	50,6 ± 1,5
1 (comp): ABS/couche ductile/V044	1	84	52,1 ± 1,8
2 (inv): ABS/couche ductile/MI7T	2,5	100	49,7 ± 0,8
3 (inv): ABS/couche ductile/MI8E	6	112	51,5 ± 0,9
4 (inv.): ABS/couche ductile/HT121	1	83	50,5 ± 1,2
5(inv): ABS/couche ductile/FT15	1	88	49,5 ± 1,9
6(inv): ABS/couche ductile/mélange 1	5	100	50,6 ± 1,4
7 (inv): ABS/couche ductile/mélange 2	7	98	50,0 ± 1,9

ABS : MAGNUM 3904 de chez DOW melt-index : 1,5 g/10 min 230 °C  
3,8 kg épaisseur 3 mm.

- 5 On constate ainsi que les structures 2 à 7 conformes à l'invention présentent une bonne résistance à la fissuration et/ou à la rayure tout en conservant de bonnes performances mécaniques.

## REVENDICATIONS

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

• une couche protectrice (I) comprenant :

a) un PMMA qui présente un temps de fissuration selon les  
10 conditions de la norme **EN 13559** qui est supérieur à 2 minutes;

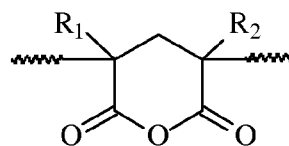
ou bien

b) un mélange comprenant en poids de 90 à 99,9% d'un  
PMMA et de 0,1 à 10% d'un PVDF ;

ou bien

15 c) un copolymère acrylique qui comprend en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- de 0 à 20% d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA,
- de 0,2 à 10% d'acide acrylique et/ou méthacrylique  
20 et/ou d'anhydride maléique et/ou de groupements



anhydride de formule

$R_1$  et  $R_2$  désignent H ou un radical méthyle.,

le total faisant 100%,

25 • une couche ductile intermédiaire (II) comprenant un copolymère séquencé de formule  $BA_n$  composé :

- d'une séquence polymère B comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ , et
- de  $n$  séquences polymère A, reliées à la séquence  
30 polymère B par des liaisons covalentes,  $n$

désignant un entier compris entre 1 et 10, comprenant en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  supérieure à 0°C,

- 5     • une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III).

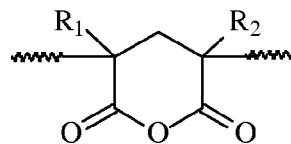
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le copolymère acrylique comprend de 0 à 10 % d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA.  
10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le comonomère copolymérisable avec le MMA est un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylaromatique.  
15

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est du styrène ou d'alpha méthyle styrène.  
20

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère acrylique comprend en poids :

- de 80 à 99,8% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- 25     - de 0 à 10% d'au moins un comonomère copolymérisable avec le MMA,
- de 0,2 à 5% d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'anhydride maléique et/ou de groupements



anhydride de formule

30     R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle,

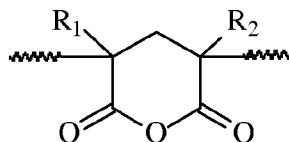
le total faisant 100%.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère acrylique comprend en  
5 poids :

- de 95 à 99% de méthacrylate de méthyle (MMA),
- de 0 à 10 % de styrène ou d'alpha méthyle styrène
- de 1 à 5% d'acide acrylique et/ou méthacrylique et/ou d'anhydride maléique et/ou de groupements

10

anhydride de formule



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent H ou un radical méthyle,  
le total faisant 100%.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une couche intermédiaire (I') comprenant au moins un pigment et/ou un colorant est disposée entre les couches (I) et (II).

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

25 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la proportion de modifiant choc varie de 0 à 60 parts pour 100 parts de PMMA ou de copolymère acrylique.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la séquence polymère B

est obtenue à partir d'un mélange  $M_B$  comprenant en poids au moins 60%, avantageusement au moins 70%, de préférence au moins 80% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ .

5

**11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la  $T_g$  de la séquence polymère B est inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ .

10

**12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les séquences polymère A sont obtenues à partir d'un mélange  $M_A$  comprenant en poids au moins 60%, avantageusement au moins 70%, de préférence au moins 80% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant

15

une  $T_g$  supérieure à  $0^\circ\text{C}$ .

**13.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les séquences polymère A ont une  $T_g$  supérieure à  $0^\circ\text{C}$ .

20

**14.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la séquence B et les séquences A présentent un paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB} > 0$  à température ambiante.

25

**15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère séquencé est nanostructuré.

30

**16.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le copolymère séquencé est obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

1. on prépare la séquence B en chauffant un mélange  $M_B$  qui comprend en poids au moins 60% d'au moins un monomère (méth)acrylique ayant une  $T_g$  inférieure à  $-5^\circ\text{C}$ , en présence d'au moins une alcoxyamine  $ZT_n$ , le  
5 chauffage étant effectué à une température suffisante pour activer l'alcoxyamine et polymériser le mélange  $M_B$  jusqu'à une conversion d'au moins 60%,

2. on prépare les séquences A en chauffant la séquence  
10 B obtenue à l'étape 1 en présence d'un mélange  $M_A$ , qui comprend en poids au moins 60% d'au moins un monomère méthacrylique de  $T_g$  supérieure à  $0^\circ\text{C}$ , le chauffage étant effectué à une température suffisante pour activer la séquence B et polymériser le mélange  $M_A$ .

15

**17.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 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,  
20 un polyéthylène, un polycarbonate, un PPO, un polysulphone, un PVC, un PVC chloré ou un PVC expansé.

**18.** Structure multicouche susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 17.

25

**19.** Structure multicouche comprenant dans l'ordre :

- une couche protectrice (I) telle que définie à l'une des revendications 1 à 9,
- éventuellement une couche intermédiaire (I') comprenant  
30 au moins un pigment et/ou un colorant,

- une couche ductile intermédiaire (II) comprenant un copolymère séquencé de formule  $BA_n$  tel que défini à l'une des revendications 1 ou 10 à 16,
- une couche d'au moins un polymère thermoplastique (III),

5

les couches étant disposées l'une sur l'autre dans l'ordre (I), (I'), (II) et (III) indiqué.

**20.** Structure multicouche selon la revendication 17 caractérisée en ce que les couches (I), (I'), (II) et (III) sont coextrudées, comprimées à chaud ou multiinjectées, et de préférence coextrudées.

10

**21.** Structure multicouche selon l'une des revendications 18 à 20 caractérisée en ce que l'épaisseur totale des couches (I), (I') et (II) est supérieure à 310  $\mu\text{m}$ , de préférence supérieure à 350  $\mu\text{m}$ .

15

**22.** Structure multicouche selon l'une des revendications 18 à 21 caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est le PVC ou l'ABS.

20

**23.** Utilisation de la structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 18 à 22 pour la fabrication d'objets et d'articles de la vie courante tels que :

25

- 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 ;

30

- des panneaux extérieurs de réfrigérateurs ;
  - des panneaux de cabines de douche ;
  - des portes de bâtiments ;
  - des moulures de fenêtres ;
- 5
- des panneaux de bardage.

1/1

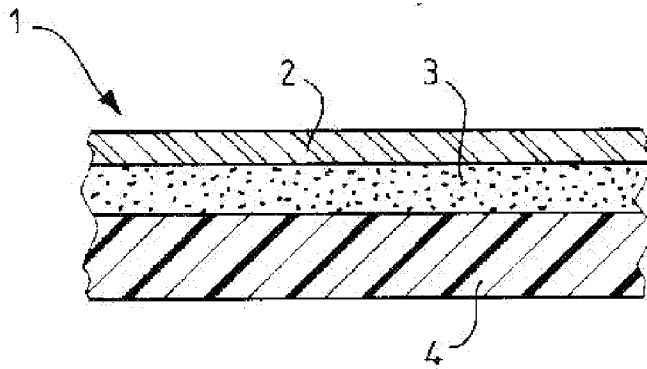


FIG.1

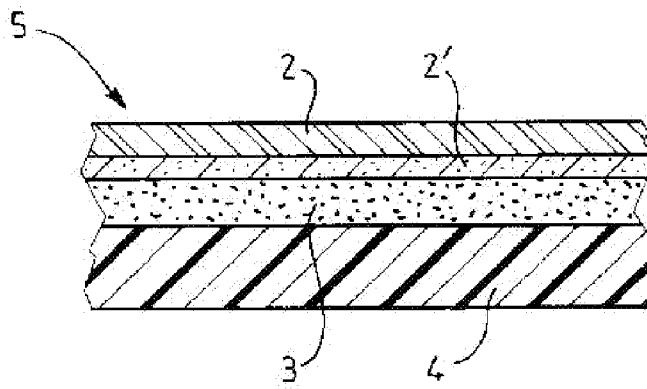


FIG.2

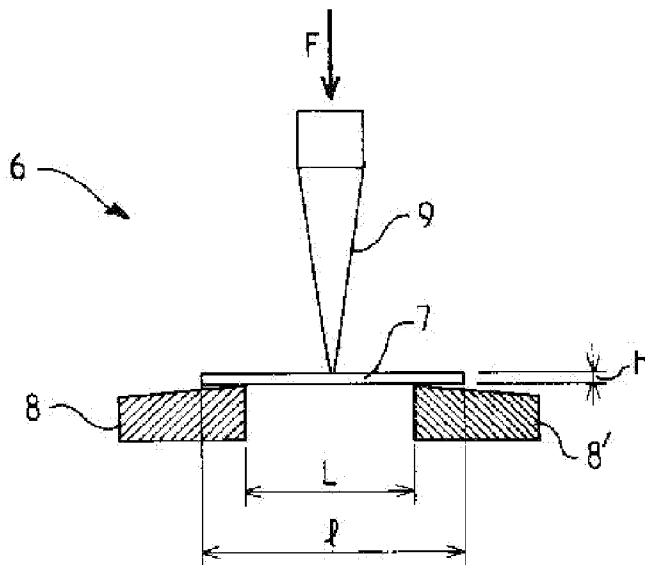


FIG.3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2007/051317A. 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, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/090477 A (ARKEMA [FR]; GERARD PIERRE [FR]; GUERRET OLIVIER [FR]) 29 September 2005 (2005-09-29) the whole document	1-23
A	WO 03/062293 A1 (ATOFINA [FR]; RUZETTE ANNE-VALERIE [FR]; CHAUVIN FLORENCE [FR]; GUERRE) 31 July 2003 (2003-07-31) cited in the application claims	1-23

 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

7 September 2007

Date of mailing of the international search report

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/FR2007/051317

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005090477 A	29-09-2005	FR 2866342 A1	19-08-2005
WO 03062293 A1	31-07-2003	CA 2473791 A1	31-07-2003
		CN 1643013 A	20-07-2005
		EP 1468029 A1	20-10-2004
		JP 2005515281 T	26-05-2005
		US 2006063891 A1	23-03-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051317

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, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2005/090477 A (ARKEMA [FR]; GERARD PIERRE [FR]; GUERRET OLIVIER [FR]) 29 septembre 2005 (2005-09-29) le document en entier	1-23
A	WO 03/062293 A1 (ATOFINA [FR]; RUZETTE ANNE-VALERIE [FR]; CHAUVIN FLORENCE [FR]; GUERRE) 31 juillet 2003 (2003-07-31) cité dans la demande revendications	1-23

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
- \*8\* 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

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 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

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/051317

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005090477 A	29-09-2005	FR 2866342 A1	19-08-2005
WO 03062293 A1	31-07-2003	CA 2473791 A1	31-07-2003
		CN 1643013 A	20-07-2005
		EP 1468029 A1	20-10-2004
		JP 2005515281 T	26-05-2005
		US 2006063891 A1	23-03-2006