

Brevet N° .....  
du 6 octobre 1978  
Titre délivré : -7 MA

## GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Industrielle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

## I. Requête

La société dite: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, TOUR (1)  
MANHATTAN - LA DEFENSE 2, 5 & 6 Place de l'Iris, à 92400  
COURBEVOIE, France, représentée par Monsieur Jacques de (2)  
Muyser, agissant en qualité de mandataire

dépose ..... ce ..... six octobre 1900 soixante-dix-huit ..... (3)  
à ..... 15 ..... heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :  
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Matériau composite à base de polyméthacrylate de méthyle". ..... (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
1.- Jean-Paul OLLIVIER, 52 rue Letort, à 75018 PARIS, France(5)  
2.- Albert STRASSEL, 30, rue Pasteur, à 69600 OULLINS, France.

2. la délégation de pouvoir, datée de .... COURBEVOIE ..... le 29 septembre 1978
3. la description en langue .... française ..... de l'invention en deux exemplaires ;
4. .... 1 ..... planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le ..... 6. octobre 1978  
revenant de pour la susdite demande de brevet la priorité d'une des demandes de

(6) ..... déposée(s) en (7) .....  
le ..... (8)

au nom de (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35. bld. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées. — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois

## Le mandataire

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

6 octobre 1978

à ..... 15 ..... heures

Pr. le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,  
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

80331

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Brevet N° .....  
 du 6 octobre 1978.  
 Titre délivré: .....



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Industrielle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, TOUR (1)  
 MANHATTAN - LA DEFENSE 2, 5 & 6 Place de l'Iris, à 92400  
 COURBEVOIE, France, représentée par Monsieur Jacques de (2)  
 Muyser, agissant en qualité de mandataire  
 dépose ce six octobre 1900 soixante-dix-huit (3)  
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg:  
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:  
 "Matériau composite à base de polyméthacrylate de méthyle". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont):  
 1. - Jean-Paul OLLIVIER, 52 rue Letort, à 75018 PARIS, France (5)  
 2. - Albert STRASSEL, 30, rue Pasteur, à 69600 OULLINS, France

2. la délégation de pouvoir, datée de COURBEVOIE le 29 septembre 1978  
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;  
 4. 1 planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 6 octobre 1978

révérable pour la susdite demande de dépôt à la Direction de la demande(s) de

(6) ..... déposé(s) en (7) .....

le ..... (8) .....

au nom de ..... (9) .....

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg .....  
 35, bld. Royal ..... (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois.

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:

6 octobre 1978

à 15 heures

Pr. le Ministre  
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,  
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

B326  
 (681)  
 B270  
 (681)

Mémoire Descriptif  
déposé à l'appui d'une demande de  
**BREVET D'INVENTION**  
au  
**Luxembourg**

formée par: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

pour: "Matériaux composite à base de polyméthacrylate de méthyle".

"Matériau composite à base de polyméthacrylate de méthyle"

Inventeurs :

Jean-Paul OLLIVIER et Albert STRASSEL

La présente invention concerne un matériau composite  
5 constitué par un polyméthacrylate de méthyle, dénommé communément PMMA revêtu de polyfluorure de vinylidène dénommé communément PVF<sub>2</sub>. Ce matériau présente l'avantage, contrairement au polyméthacrylate de méthyle, de posséder une excellente résistance au vieillissement et particulièrement de résister à la micro-fissuration. L'invention concerne également le procédé de fabrication  
10 permettant d'éviter la micro-fissuration du PMMA.

Le phénomène de micro-fissuration de surface du PMMA, bien que très étudié n'a pu jusqu'à la présente invention être évité. Ce phénomène correspond à l'apparition d'un certain nombre de petites craquelures superficielles sur la surface du PMMA au cours du vieillissement. Ces craquelures plus ou moins profondes affectent non seulement l'aspect de surface mais encore parfois la résistance mécanique du PMMA. Ce phénomène est principalement provoqué par l'humidité, les solvants et certaines atmosphères corrosives lorsque le PMMA se trouve sous contrainte. Ce phénomène qui peut même entraîner la destruction de la pièce en PMMA est parfois dû à des tensions internes provenant d'une transformation inadéquate de la résine.

Du fait de cet inconvénient l'emploi du PMMA qui possède par ailleurs d'excellentes qualités de transparence, de résistance aux ultra-violets, de transmission aux rayons X et autres se trouve peu approprié pour certaines applications.

Le matériau composite objet de l'invention tout en conservant les qualités du PMMA ne présente pas l'inconvénient de se fissurer en surface.

Ce matériau composite est caractérisé en ce qu'au moins sur une surface d'un élément en PMMA est fixé un revêtement de

PVF<sub>2</sub> dont l'épaisseur maximum est dix fois moindre que l'épaisseur de l'élément en PMMA, sans toutefois que l'épaisseur du revêtement ne soit supérieure à 400 microns et de préférence supérieure à 100 microns.

Le revêtement de PVF<sub>2</sub> se présente sous forme de pellicule ou de film préparé selon les procédés classiques, comme par exemple par extrusion ou induction. Pour la fabrication du revêtement convient la résine de PVF<sub>2</sub>, étant entendu que sous cette dénomination sont inclus l'homopolymère et les copolymères contenant au moins 70 % en poids de PVF<sub>2</sub>. Bien que le PVF<sub>2</sub> soit généralement utilisé à l'état pur, il n'est pas exclu de lui incorporer des charges, pigments, plastifiants, stabilisants et autres ingrédients habituels.

L'élément en PMMA convenant à la confection du matériau composite est obtenu selon tout moyen connu comme par exemple par extrusion, injection, moulage par compression, moulage par centrifugation et peut se présenter sous forme de feuille, de plaque, de tube ou d'objet quelconque.

Afin de conserver le maximum des caractéristiques du PMMA il est souhaitable de faire adhérer le PVF<sub>2</sub> au PMMA au moyen d'un intermédiaire de collage possédant les mêmes propriétés optimales que le PMMA. Un des moyens de réaliser ce matériau composite est décrit dans la demande de certificat d'addition français n° 77/00.327. Ce moyen consiste à déposer sur la surface à fixer du PVF<sub>2</sub> une fine pellicule de PMMA à partir d'une solution de PMMA dans un solvant polaire aprotique. On chauffe ensuite le PVF<sub>2</sub> à une température comprise entre 100 et 250°C pendant quelques minutes de façon à éliminer le solvant. Après refroidissement on applique la surface traitée du PVF<sub>2</sub> sur l'élément de PMMA, et on fait adhérer l'ensemble par thermosoudure.

Le matériau composite objet de l'invention est particulièrement recommandé pour les applications nécessitant une bonne tenue au vieillissement du PMMA, en particulier dans les domaines médical et sanitaire ainsi que dans le bâtiment.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

EXEMPLE 1

On traite une face d'un film de PVF<sub>2</sub> de 25 microns d'épaisseur obtenu par extrusion-soufflage avec une solution à 10 % en poids de polyméthacrylate de méthyle de poids moléculaire 120.000 environ dans un mélange en poids 2/1 de diméthylformamide/acétate d'éthyle par enduction à la racle et passe le film ainsi revêtu dans une étuve chauffée à 140°C pendant 3 mn.

On applique le film de PVF<sub>2</sub> sur une plaque de PMMA (ALTUGLAS M70 de la Société ALTULOR) de 3 mm d'épaisseur en exerçant une pression respectivement de 38 kg/cm<sup>2</sup> pendant 2 minutes, les plateaux de la presse étant à 145°C. On obtient une plaque de PMMA revêtue de PVF<sub>2</sub> parfaitement adhérent. De la même façon on prépare un matériau composite à partir d'une plaque de PMMA de 4 mm d'épaisseur, la pression exercée étant de 15 kg/cm<sup>2</sup>.

EXEMPLE 2

On applique à l'aide d'une racle, une solution à 20 % en poids d'extrait sec de PVF<sub>2</sub> dans le diméthylformamide sur un papier transfert que l'on passe en continu dans un four chauffé à 150°C. Le temps de passage est de l'ordre de 3 minutes. On obtient ainsi un film de PVF<sub>2</sub> de 30 microns d'épaisseur. A l'aide d'une seconde racle, on applique sur le PVF<sub>2</sub> la solution de PMMA dans le mélange diméthylformamide/acétate d'éthyle de l'exemple 1. On passe le film dans un deuxième four 3 minutes à 140°C. Puis on décolle du papier transfert le film de PVF<sub>2</sub> traité.

Par ailleurs, on extrude un PMMA ("ALTULITE" de la Société ALTULOR) sous forme d'une plaque de 3 mm d'épaisseur et l'on déroule le film de PVF<sub>2</sub> en appliquant la face traitée de PVF<sub>2</sub> sur le PMMA de façon continue à une température de 100 à 130°C au moyen du train de polissage de la ligne.

On constate que les plaques des exemples 1 et 2 donnent les mêmes résultats quant aux essais relatifs aux craquelures qui suivent :

L'étude des craquelures se fait en soumettant les éprouvettes à une contrainte en flexion et la propagation des craquelures est suivie visuellement. Un schéma de mise sous contrainte est donné en figure annexe, la distance "F" représentant

la flèche et "L" l'étendue de la zone craquelée.

Les éprouvettes de 20 x 200 mm sont soumises à une sollicitation statique en flexion, le PVF<sub>2</sub> se trouvant sur la face convexe. Les craquelures se propagent dans le sens perpendiculaire à la plus grande des contraintes, et se multiplient dans le sens de cette contrainte.

Afin d'accélérer les craquelures on utilise des solvants comme le chloroforme, le toluène et le propanol. Ils sont répandus à l'endroit où la contrainte est maximale à l'aide d'un buvard imbibé de 50 mm de longueur. Le temps d'apparition des craquelures et l'étendue de la zone craquelée en fonction du temps sont mesurés.

		Flèche	Temps d'apparition des craquelures	Etendue de la zone craquelée L après	
				1 minute	4 minutes
PMMA seul	Toluène	5 mm	- 10 - 15 s	42 mm	46 mm
	Propanol		- 25 - 30 s	26 mm	35 mm
	Chloroforme		instantané	50 mm	70 mm
Exemples 1 et 2	Toluène Propanol Chloroforme	5 mm	Pas de craquelures		

REVENDICATIONS

1 - Matériau composite à base de polyméthacrylate de méthyle possédant une excellente résistance au vieillissement et particulièrement à la micro-fissuration caractérisé en ce qu'au moins sur une surface d'un élément en polyméthacrylate de méthyle est fixé un revêtement de polyfluorure de vinylidène dont l'épaisseur maximum est dix fois moindre que l'épaisseur de l'élément en polyméthacrylate de méthyle sans toutefois que l'épaisseur du revêtement ne soit supérieure à 400 microns.

2 - Procédé de fabrication permettant d'améliorer la résistance au vieillissement et particulièrement à la micro-fissuration d'un élément en polyméthacrylate de méthyle caractérisé en ce qu'au moins sur une surface de l'élément en polyméthacrylate de méthyle on fixe un revêtement de polyfluorure de vinylidène dont l'épaisseur maximum est dix fois moindre que l'épaisseur du matériau en polyméthacrylate de méthyle sans toutefois que l'épaisseur du revêtement ne soit supérieure à 400 microns.

3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène est fixé sur le polyméthacrylate de méthyle au moyen d'un intermédiaire de collage possédant les mêmes propriétés optiques que le polyméthacrylate de méthyle.

