

(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
13 septembre 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/66644 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08L 101/00

(30) Données relatives à la priorité :

00/02901

7 mars 2000 (07.03.2000) FR

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00521

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(22) Date de dépôt international :

22 février 2001 (22.02.2001)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRUNEAU,
Jean-Michel [FR/FR]; 20 rue du Pré de l'Empereur,
F-27140 Gisors (FR). STASI, Alberto, Luca [IT/IT]; Via
Balzarotti 12 G, I-20017 Rho (IT).

(25) Langue de dépôt :

français

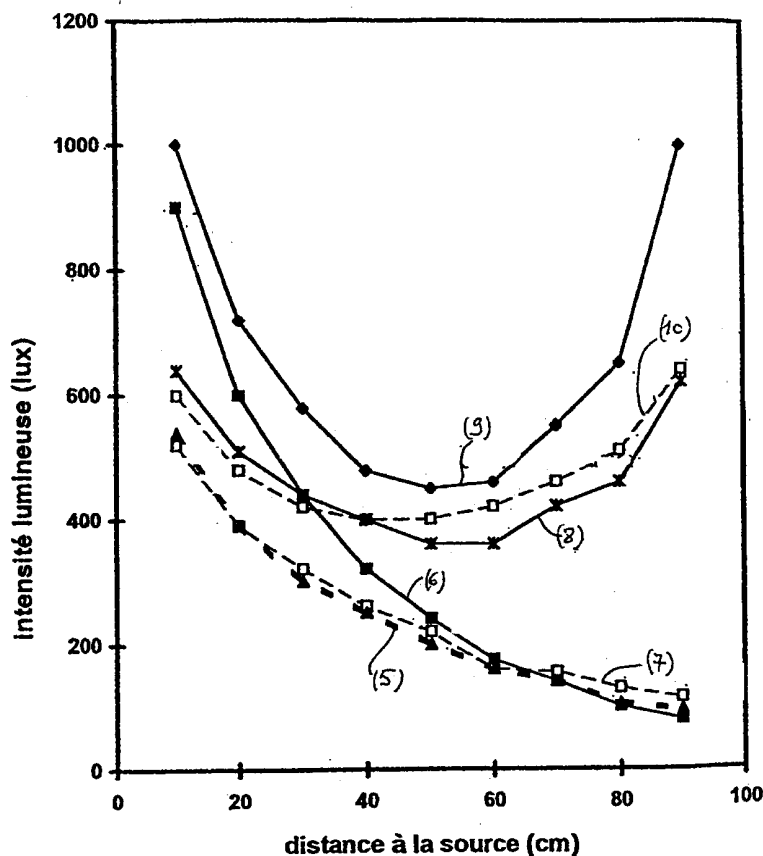
(26) Langue de publication :

français

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TRANSPARENT THERMOPLASTIC COMPOSITION CONTAINING POLYTETRAFLUOROETHYLENE PARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION THERMOPLASTIQUE TRANSPARENTE CONTENANT DES PARTICULES DE POLYTETRAFLUOROETHYLENE



(57) Abstract: The invention concerns a thermoplastic composition for shaped light-diffusing articles based on transparent thermoplastic material consisting of (meth)acrylic (co)polymer and light diffusing particles comprising poly(tetrafluoroethylene)-PTFE particles or a mixture of PTFE particles and particles of a mineral and/or organic substance, said light-diffusing particles having an average size of 0.5 μm to 200 μm and a refractive index different from that of the transparent thermoplastic material by at least ± 0.05 and used in an amount, relative to the total composition, from 5 ppm to 2000 ppm by weight. The invention is useful for light display device and flat-panel light display screens comprising a faceplate obtained from said composition.

[Suite sur la page suivante]



(74) **Mandataire :** LUZIAU, Nelly; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense (FR).

(81) **États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **États désignés (régional) :** brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

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.

(57) **Abrégé :** La composition thermoplastique selon l'invention pour des articles façonnés diffusant la lumière à base de matière thermoplastique transparente formée de (co)polymère(méth)acrylique et de particules diffusant la lumière comprend des particules de poly(tétrafluoroéthylène) - PTFE - ou un mélange de particules de PTFE et de particules de substance minérale et/ou organique, ces particules diffusant la lumière ayant une dimension moyenne de 0,5 μm à 200 μm et un indice de réfraction différent de celui de la matière thermoplastique transparente d'au moins $\pm 0,05$ et étant utilisées en quantité, par rapport à la composition totale, de 5 ppm à 2000 ppm en poids. Application aux dispositifs d'affichage lumineux et aux écrans lumineux plats comprenant une plaque obtenue à partir de la composition.

COMPOSITION THERMOPLASTIQUE TRANSPARENTE CONTENANT DE PARTICULES DE POLYTETRAFLUOROETHYLENE

DESCRIPTION La présente invention concerne une composition en matière plastique transparente comprenant des particules de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou un mélange de ces particules de PTFE et de particules minérales et/ou organiques, composition qui est utilisable pour former des articles façonnés, en particulier des plaques jouant le rôle de guide de lumière et diffusant la lumière. Ces plaques sont particulièrement utilisables pour des systèmes d'affichage lumineux, tels que les panneaux d'affichage lumineux publicitaires ou signalétiques et pour des écrans lumineux plats utiles par exemple pour des dispositifs à cristaux liquides.

Des systèmes d'affichage lumineux sont connus et comprennent généralement, monté dans un encadrement approprié, un ensemble comprenant une plaque ou panneau en matière plastique transparente contenant des particules de matière pouvant diffuser la lumière.

La source de lumière, généralement des tubes fluorescents, peut se trouver au voisinage d'une face du panneau en matière thermoplastique et on observe, par la face opposée, la lumière transmise directement et celle diffusée par les particules contenues dans le panneau. Dans ce cas, le panneau en matière thermoplastique contient une grande quantité de particules diffusantes pour le rendre suffisamment opaque pour masquer la source de lumière. Le panneau est intégré dans un caisson contenant les tubes fluorescents. Ces tubes doivent être suffisamment nombreux afin d'assurer une bonne répartition de l'intensité lumineuse. Ce caisson a l'inconvénient d'être épais et ce dispositif consomme beaucoup d'énergie.

La source de lumière peut aussi se trouver au voisinage d'un ou des bords du panneau de manière à éclairer celui-ci par la tranche ou chant. Ce type de panneau fonctionne alors en guide de lumière. Celle-ci est donc réfléchi et diffusée par les particules diffusantes contenues dans le panneau et une partie de la lumière diffusée est observée à travers l'une ou les deux faces du panneau. Si le panneau contient une grande quantité de particules diffusantes, le chemin optique suivi par la lumière est court et une partie de la surface ne sera pas ou sera mal éclairée. Si le panneau contient peu de particules diffusantes, l'intensité de la lumière diffusée est faible. L'intensité lumineuse diffusée diminue en fonction de l'éloignement de la source de lumière.

On a donc cherché des compositions en matière thermoplastique transparente moulable en articles façonnés, en particulier sous forme de plaques utilisables, par exemple,

comme panneaux de dispositifs d'affichage lumineux qui, tout en contenant un minimum de particules diffusantes, permettent une intensité lumineuse diffusée maximale et uniforme sur toute la surface de l'article façonné. On a trouvé, comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-0893481, que l'on pouvait associer à la matière thermoplastique transparente, en particulier le poly(méthacrylate de méthyle), une quantité déterminée (de 20 ppm à 1000 ppm) d'un additif particulier (polyamide) sous forme de particules de dimension moyenne comprise entre 0,4 et 200 μm . Par rapport aux solutions classiques, ce dispositif diminue la consommation d'énergie, apporte un avantage esthétique en réduisant l'épaisseur du panneau lumineux et peut alléger la structure porteuse.

On cherche encore à améliorer le rendement lumineux des articles façonnés, en particulier des plaques.

La composition thermoplastique selon l'invention pour des articles façonnés diffusant la lumière à base de matière thermoplastique transparente formée de (co)polymère (méth)acrylique et de particules diffusant la lumière comprend des particules de poly(tétrafluoroéthylène) – PTFE – ou un mélange de particules de PTFE et de particules de composé minéral et/ou organique, ces particules diffusant la lumière ayant une dimension moyenne de 0,5 μm à 200 μm et un indice de réfraction différent de celui de la matière thermoplastique transparente d'au moins $\pm 0,05$ et étant utilisées en quantité, par rapport à la composition totale, de 5 ppm à 2000 ppm en poids.

Les particules diffusant la lumière, ont de préférence une dimension moyenne de 2 μm à 20 μm .

La composition thermoplastique selon l'invention contient, de préférence, de 10 à 200 ppm et particulièrement de 30 à 100 ppm en poids de particules diffusant la lumière.

L'indice de réfraction des particules diffusant la lumière diffère de préférence de celui de la matière thermoplastique d'au moins $\pm 0,1$.

La composition selon l'invention peut aussi contenir des additifs comme des colorants.

Le (co)polymère thermoplastique (méth)acrylique peut être, en particulier, constitué par un homopolymère de méthacrylate d'alkyle ou par un copolymère dérivé de méthacrylate d'alkyle et d'au moins un monomère à insaturation(s) éthylénique(s) copolymérisable(s) avec le méthacrylate d'alkyle.

Comme méthacrylate d'alkyle, on peut citer notamment les composés dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple le méthacrylate de méthyle,

d'éthyle, de propyle, d'isopropyle et de butyle. Un monomère particulièrement préféré est le méthacrylate de méthyle.

Le (co)polymère thermoplastique (méth)acrylique comprend, de préférence, de 70 à 100 % en poids du monomère principal : le méthacrylate d'alkyle, et de 0 à 30 % en poids de monomère(s) à insaturation(s) éthylénique(s) copolymérisable(s) avec le méthacrylate d'alkyle. Ce(s) monomère(s) à insaturation(s) éthylénique(s) sont choisis par exemple, parmi les acrylates d'alkyle en C₁-C₈, le styrène, les styrènes substitués, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'alkyle en C₁-C₈ différents du monomère principal, les acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyle, les acrylates et méthacrylates d'alcoxyalkyle ou d'aryloxyalkyle, dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléimides et les diméthacrylates alkylènes glycol, dans lequel le groupe alkylène a de 1 à 4 atomes de carbone.

Les (co)polymères (méth)acryliques peuvent être obtenus par tout procédé connu, par exemple par polymérisation en suspension ou en masse.

De préférence, les particules diffusant la lumière sont constituées uniquement par du PTFE.

Les particules diffusant la lumière peuvent aussi être constituées par un mélange comprenant des particules de PTFE, de préférence en quantité majoritaire, et des particules de composé minéral, comme le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, l'oxyde de zinc et/ou des particules de composé organique, comme du polystyrène réticulé ou des particules à structure multicouche, par exemple bicouche, formées d'au moins un cœur de polystyrène réticulé.

La composition selon l'invention peut être obtenue par mélange de la matière thermoplastique par exemple sous forme de granulés, des particules de matière diffusante (polytétrafluoroéthylène et, éventuellement, des particules de composé minéral et/ou organique) et éventuellement d'autres additifs tels que des colorants, ces particules et additifs étant, en général, sous forme de mélange maître. Ce mélange peut être réalisé dans tout dispositif approprié.

Les articles façonnés diffusant la lumière que l'on peut fabriquer à partir de la composition thermoplastique décrite précédemment peuvent être obtenus par divers procédés connus de moulage, en particulier par extrusion, injection, compression, avantageusement par extrusion. On obtient alors des produits en plaques et des produits moulés de formes variées.

La composition selon l'invention est particulièrement appropriée pour fabriquer des articles par extrusion. En effet, pour que l'article façonné ait des propriétés diffusantes, la composition à partir de laquelle il est fabriqué, doit contenir des particules qui ne fondent pas à la température utilisée pour l'extrusion. La composition selon l'invention qui contient
5 des particules de PTFE est particulièrement appropriée puisque ces particules ont une température de fusion élevée (320°C). C'est aussi le cas des compositions qui comprennent un mélange de particules tel que décrit précédemment, particulièrement celui à base de PTFE et de polystyrène réticulé.

Les articles façonnés peuvent aussi être obtenus directement sous forme de
10 plaques par polymérisation en masse d'un mélange de monomères (méth)acryliques et éventuellement de leur prépolymère, en présence des particules diffusant la lumière (polytétrafluoroéthylène et éventuellement des particules de composé minéral et/ou organique) et des autres éventuels additifs, dans un moule formé par deux plaques en verre (procédé par coulée).

Pour cette polymérisation en masse, on peut utiliser tout initiateur de radicaux
15 libres connus, par exemple des composés diazoïques comme l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN), des peroxydes, comme le peroxyde de benzoyle. La copolymérisation a lieu généralement en présence d'un agent de transfert de chaîne, tel que des terpènes monocycliques diinsaturés et des terpènes bicycliques monoinsaturés tels que le terpinolène,
20 des mercaptans, comme le tertio-dodécyl-mercaptan.

On peut aussi ajouter des agents favorisant le démoulage des plaques, par exemple l'acide stéarique, le dioctylsulfosuccinate de sodium, en quantité habituellement utilisée.

Les articles façonnés selon l'invention, et, en particulier des plaques, peuvent être aussi constitués d'un matériau thermoplastique transparent, tel que ceux mentionnés
25 précédemment, comprenant une concentration en particules diffusant la lumière, comme définies dans l'invention, qui varie dans toute l'épaisseur de l'article, la plus forte concentration se trouvant dans une zone proche de la surface de diffusion. Cette différence de concentration dans l'épaisseur de l'article peut être progressive en se présentant sous forme de gradient de concentration. Ce mode de réalisation permet d'augmenter la
30 transmission de la lumière dans la zone de l'article à moindre concentration en particules diffusant la lumière et, par suite, une plus grande uniformité de l'intensité de lumière diffusée sur toute la surface de l'article, en particulier dans des zones éloignées de la source de lumière. La concentration en particules diffusant la lumière peut aussi varier suivant la

longueur de l'article façonné, en particulier une plaque, la plus faible concentration se trouvant dans la zone proche de la source de lumière.

Les plaques, obtenues à partir des compositions selon l'invention, peuvent avoir différentes épaisseurs suivant l'utilisation envisagée, et notamment de 3 mm à 25 mm. Pour des systèmes d'affichage lumineux publicitaires, l'épaisseur est généralement de 8 à 20 mm. Pour des écrans lumineux plats, elle est généralement de 3 à 6 mm.

L'extrusion est un procédé approprié pour fabriquer des articles (plaques par exemple) de l'épaisseur indiquée précédemment et, en particulier, de faible épaisseur. Le procédé d'extrusion procure une tolérance d'épaisseur faible par rapport à d'autres procédés de fabrication, ce qui assure la reproductibilité de plaques et donc de l'intensité lumineuse émise, et facilite le montage des plaques dans des cadres aux dimensions précises. Ce type de spécification est particulièrement requis pour la réalisation d'écrans lumineux plats.

Il est aussi possible de fabriquer des panneaux diffusant la lumière, qui comprennent, par exemple un support en un matériau thermoplastique transparent, tel que celui mentionné précédemment, et une couche diffusante formée de la composition thermoplastique diffusante décrite précédemment, placée sur une face ou sur les deux faces du support. Ce produit peut être obtenu par tout procédé approprié, par exemple par coextrusion, plaxage. Dans ce mode de réalisation, le support peut avoir une épaisseur de 2 à 25 mm et la ou les couche(s) diffusante(s) une épaisseur de 20 à 1000 µm.

Les plaques obtenues à partir des compositions selon l'invention peuvent être utilisées dans tout système d'affichage lumineux, et notamment celui décrit dans la demande de brevet EP-A-0893481.

Les plaques selon l'invention peuvent aussi être utilisées comme écrans lumineux plats par exemple pour des écrans à cristaux liquides (LCD – Liquid Crystal Liquid).

Des moyens permettent d'améliorer l'intensité de la lumière diffusée par les articles façonnés. En particulier, pour des plaques, ce sont par exemple des points sérigraphiés sur au moins l'une des faces des plaques ; ou bien ce sont des films se présentant sous forme de bandes adhésives parallèles espacées régulièrement ou non les unes des autres, la distance séparant ces bandes pouvant être plus étroite au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source lumineuse. Ces films sont placés sur l'une ou les deux faces (celle par laquelle on observe la lumière diffusée et/ou la face opposée). De préférence, seule la face opposée à celle par laquelle on observe la lumière diffusée porte un film sous forme de bandes parallèles. Ces bandes adhèrent à la surface du panneau par tout moyen approprié. Dans le cas où le film sur la face opposée à celle par laquelle on observe la lumière diffusée est sous

forme de bandes, un film ou une plaque peut être placé(e) sur ce film pour éviter les pertes de lumière.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Les abréviations suivantes ont été utilisées :

- 5 - MMA : méthacrylate de méthyle
- PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
- PTFE : polytétrafluoroéthylène
- PA : polyamide
- PVC : poly(chlorure de vinyle)
- 10 - PS : polystyrène (réticulé)

- Le PMMA en perles utilisé pour la fabrication de plaques extrudées était celui commercialisé par la société ATOGLAS sous la dénomination "OROGLAS® 9EL".

- Les particules de PTFE utilisées comme additif provoquant la diffusion de la
15 lumière étaient celles commercialisées par la société DUPONT DE NEMOURS sous la dénomination "ZONYL® 1200" ayant un diamètre moyen de 4µm et celles commercialisées sous la dénomination "ZONYL® 1000", ayant un diamètre moyen des particules 11µm. L'indice de réfraction du PTFE est $n = 1,376$ ("Polymer Handbook – Wiley Interscience Publication"), lequel est significativement différent de celui du PMMA ($n = 1,498$).

- 20 • Les particules de PS utilisées comme additif provoquant la diffusion de la lumière étaient celles commercialisées par la société SEKISUI sous la dénomination commerciale "PS grade SBX-6". Ces particules ont un diamètre moyen de 6 µm et un indice de réfraction n de 1,5916).

- Les plaques de référence (témoin) auxquelles ont été comparées les plaques de
25 l'invention obtenues par coulée ou extrusion étaient des plaques de PMMA coulées de 8 mm, 5 mm et 15 mm d'épaisseur (plaques de référence notées respectivement R_8 , R_5 et R_{15}), commercialisées par la société ATOGLAS sous la dénomination "ALTUGLAS ELIT®". Ces plaques contiennent, comme additif provoquant la diffusion de la lumière, du polyamide commercialisé par ELF ATOCHEM S.A. sous la dénomination "ORGASOL 2001®", à raison de
30 150 ppm.

Sur le dessin annexé, on a représenté :

- sur la Figure 1, les graphes de l'intensité lumineuse (exprimée en lux) en fonction de la distance de la source lumineuse (exprimée en cm) pour les plaques coulées selon l'invention des exemples 1 à 3 (graphes 1, 2 et 3) et pour

la plaque coulée de référence R_8 (graphe 4), avec un éclairage à une extrémité des plaques ;

- sur la Figure 2, les graphes de l'intensité lumineuse (exprimée en lux) en fonction de la distance de la source lumineuse (exprimée en cm) pour les plaques extrudées (épaisseur de 8 mm) selon l'invention des exemples 4 et 5 et pour la plaque coulée de référence R_8 (épaisseur de 8 mm), avec un éclairage, d'une part, à une extrémité des plaques (graphes 5, 6 et 7) et d'autre part, aux deux extrémités des plaques (graphes 8, 9 et 10), sur une longueur de 100 cm ; les graphes 5 et 6 correspondent respectivement aux plaques contenant 30 ppm et 60 ppm de PTFE. Le graphe 7 correspond au témoin R_8 . Les graphes 8 et 9 correspondent aux plaques contenant respectivement 30 ppm et 60 ppm de PTFE et le graphe 10 correspond au témoin R_8 .

- sur la Figure 3, les graphes (11, 12 et 13) de l'intensité lumineuse (exprimée en lux) en fonction de la distance de la source lumineuse (exprimée en cm), pour les plaques extrudées (8 mm d'épaisseur) selon l'invention des exemples 4 et 5 et pour la plaque coulée de référence R_8 , avec un éclairage aux deux extrémités des plaques, sur une longueur de 80 cm. Les graphes 11 et 12 correspondent aux plaques contenant respectivement 30 ppm et 60 ppm de PTFE. Le graphe 13 correspond au témoin R_8 .

- sur la Figure 4, les graphes (14, 15 et 16) de l'intensité lumineuse (exprimée en lux) en fonction de la distance de la source lumineuse (exprimée en cm), pour les plaques extrudées (15 mm d'épaisseur) selon l'invention des exemples 6 et 7 et pour la plaque coulée de référence R_{15} , avec un éclairage aux deux extrémités des plaques, sur une longueur de 60 cm. Le graphe 14 correspond à la plaque contenant 46 ppm de PTFE. Le graphe 15 correspond à la plaque contenant 50 ppm de PTFE et 20 ppm de PS. Le graphe 16 correspond au témoin R_{15} .

Exemples 1 à 3 : Fabrication de plaques coulées de PMMA incorporant PTFE

(a) Mode opératoire général

On a préparé un prépolymère en ajoutant 20 ppm en poids de catalyseur 2,2-azobis-isobutyronitrile dans du MMA. On a chauffé le mélange à 90°C afin

d'obtenir un taux de conversion de l'ordre de 7%. Une fois ce prépolymère refroidi, les quantités de catalyseur nécessaires à la polymérisation (250 ppm en poids) accompagné de 55 ppm en poids d'agent de transfert de chaîne (terpinolène) ont été ajoutés, ainsi que l'additif qui provoque la diffusion de la lumière, à savoir des particules de PTFE "ZONYL® 1200" (diamètre moyen des particules de 4 µm) dans les quantités indiquées dans le tableau 1. Des agents démoulants classiques ont également été incorporés.

Par ailleurs, un moule a été confectionné au moyen de deux glaces de verre séparées à leur périphérie par un joint en PVC souple. Le diamètre du joint détermine l'épaisseur de plaque finale. Ces éléments ont été assemblés avec des **pinces** métalliques. Le format des plaques préparées est de 200 x **500** x 10 mm.

Le mélange a été mis sous vide pendant 30 minutes afin d'éliminer l'air contenu, puis il a été coulé dans le moule décrit ci-dessus. Une fois rempli, le moule a été fermé et introduit dans une étuve ventilée afin de polymériser le MMA. Le cycle de température consistait à chauffer à 55°C pendant 600 minutes, puis à 120°C pendant 2 heures afin d'assurer une conversion maximale.

Exemple	Additif provoquant la diffusion de la lumière	Teneur de cet additif (ppm)
1	PTFE	40
2	PTFE	60
3	PTFE	90
Témoin R ₈	Polyamide	150

(b) Evaluation de l'intensité lumineuse obtenue sur des plaques coulées

Pour effectuer cette évaluation, l'éclairage de chacune des plaques a été réalisé au moyen du tube fluorescent REFLEX® de 13W commercialisé par la société PHILIPS, appliqué sur la tranche de la plaque du format tel que préparé ci-dessus. Le tube fluorescent a été placé dans un profilé présentant une lèvre de 10 mm. La plaque a été insérée dans cette lèvre. De cette façon, la lumière émise était dirigée exclusivement du côté de la plaque. Le côté en contact avec la lumière a été préalablement poli, les autres ayant été revêtus du film réfléchissant en polyester commercialisé sous la dénomination "TAPE 850" par la société 3M. Un fond blanc

opaque a été placé pour réfléchir la lumière vers l'avant sur la face de la plaque opposée à celle pour laquelle on observe la lumière diffusée. Ce montage est analogue à celui de la Figure 2 de EP-A-0-893481, excepté qu'il n'est pas prévu ici de plaque 12 servant à simuler une affiche publicitaire.

L'évaluation de l'intensité lumineuse a été effectuée face aux plaques ainsi préparées. L'intensité lumineuse a été mesurée à la surface de chacune des plaques avec un luxmètre dont la cellule a été placée de 5 cm à 45 cm de la source lumineuse.

(c) *Résultats*

A la Figure 1, on note que l'on obtient un gain d'intensité lumineuse avec les plaques des exemples 1 à 3 (graphes 1 à 3) par rapport au graphe 4 concernant la plaque coulée de référence R₈ (150 ppm d'additif diffusant).

Exemples 4 et 5 : Fabrication de plaques extrudées de PMMA incorporant PTFE

Des plaques extrudées de PMMA de dimension 2000 mm x 3000 mm x 8 mm, contenant des particules de PTFE "ZONYL® 1000" (diamètre moyen 11 µm) à raison de 30 et 60 ppm (exemples respectivement 4 et 5) ont été réalisées, en introduisant dans une extrudeuse monovis, 1 % (exemple 4) ou 2 % (exemple 5) d'un mélange maître constitué de 3000 ppm de PTFE dans du PMMA ; la matière (PMMA + PTFE) a été chauffée à une température comprise entre 220 et 240°C dans l'extrudeuse.

Les plaques (2000 mm x 3000 mm x 8 mm) obtenues ont été découpées au format souhaité (largeur 30 cm et longueur 80 cm ou 100 cm).

Les Figures 2 et 3 du dessin annexé décrivent le comportement des plaques selon les exemples 4 et 5 avec comparaison avec celui de la plaque de référence R₈.

Les plaques ont été étudiées sur une longueur de 100 cm (Figure 2) en étant éclairées à une extrémité (graphes 5, 6 et 7) et à deux extrémités (graphes 8, 9 et 10). Elles ont aussi été étudiées sur une longueur de 80 cm (Figure 3), en étant éclairées aux deux extrémités (graphes 11, 12 et 13). Les sources d'éclairage étaient des tubes REFLEX® de 13W de la société PHILIPS, afin de simuler le comportement d'un porte-affiche. L'éclairage à une extrémité correspond au montage de la Figure 2 de EP-0893481, et celui aux deux extrémités, au montage

de la Figure 1 de cette même demande de brevet, excepté qu'il n'est pas prévu ici de plaque 12 servant à simuler une affiche publicitaire.

Les résultats obtenus avec les plaques contenant 30 ppm de PTFE de l'exemple 4 (graphes 5, 8 et 11) sont tout à fait comparables avec ceux de la plaque coulée de référence R₈ de même épaisseur mais contenant 150 ppm d'additif diffusant (Figures 2 et 3), que l'éclairage se fasse à l'une ou aux deux extrémités des plaques.

La plaque selon l'exemple 5 contenant 60 ppm de PTFE (graphe 9) présente une intensité lumineuse plus forte que celle de la référence R₈ contenant 150 ppm d'additif diffusant (voir la Figure 2 dans le cas de l'éclairage aux deux extrémités). La Figure 3 permet également de conclure que la plaque selon l'exemple 5 (graphe 12) dont la longueur est inférieure à 80 cm, présente une intensité lumineuse au centre de 26 % supérieure à celle obtenue avec la plaque de référence R₈ (graphe 13). La régularité de l'intensité lumineuse est peu affectée.

Exemple 6 : Plaque extrudée de PMMA contenant du PTFE

On a préparé une plaque extrudée de PMMA d'une largeur de 2000 mm et 3000 mm de longueur et d'une épaisseur de 15 mm et contenant 46 ppm de particules de PTFE "ZONYL® 1000", en introduisant, dans l'extrudeuse monovis des exemples 4 et 5, 2% d'un mélange maître constitué de 2300 ppm de PTFE dans du PMMA.

On mesure l'intensité lumineuse de plaques de format 30 x 60 cm, obtenues à partir de cette plaque extrudée.

La Figure 4 du dessin annexé montre le comportement de la plaque de l'exemple 6 (graphe 14) avec comparaison avec celui de la plaque de référence R₁₅ (graphe 16). Les plaques ont été étudiées sur une longueur de 60 cm en étant éclairée aux deux extrémités par deux tubes fluorescents Reflex® de 13W de la société PHILIPS.

On peut noter que les intensités lumineuses des plaques selon l'exemple 6 (graphe 14) et témoin (graphe 16) sont régulières sur toute la longueur des plaques. L'intensité lumineuse de la plaque obtenue à l'exemple 6 est supérieure à celle du témoin R₁₅.

Exemple 7 : Plaque extrudée de PMMA contenant du PTFE et du PS

Comme aux exemples 4 et 5, on a préparé une plaque extrudée de PMMA de 2000 mm x 3000 mm.

5 La plaque de l'exemple 7 a une épaisseur de 15 mm et contient un mélange de 50 ppm de particules de PTFE "ZONYL® 1000" et 20 ppm de particules de PS réticulé "PS grade SBX-6" de la Société SEKISUI. On l'a obtenue en introduisant, dans l'extrudeuse monovis des exemples 4 et 5, 2% d'un mélange maître constitué de 2500 ppm de PTFE et 1000 ppm de PS dans du PMMA.

10 On mesure l'intensité lumineuse sur des plaques de format 30 x 60 cm.

La Figure 4 du dessin annexé montre le comportement de la plaque de l'exemple 7 (graphe 15) avec comparaison avec celui de la plaque de références R₁₅ (graphe 16). Les plaques ont été étudiées sur une longueur de 60 cm en étant éclairée aux deux extrémités par deux tubes fluorescents Reflex® de 13W de la société PHILIPS.

15 L'intensité lumineuse de la plaque obtenue à l'exemple 7 est supérieure à celles obtenues avec les plaques de référence R₁₅ et de l'exemple 6.

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique pour articles façonnés diffusant la lumière à base de matière thermoplastique transparente formée de (co)polymère (méth)acrylique et
5 de particules diffusant la lumière caractérisée en ce qu'elle comprend des particules de poly(tétrafluoroéthylène) – PTFE – ou un mélange de particules de PTFE et de particules de composé minéral et/ou organique, ces particules diffusant la lumière ayant une dimension moyenne de 0,5 μm à 200 μm et un indice de réfraction différent de celui de la matière thermoplastique transparente d'au moins $\pm 0,05$ et étant utilisées en quantité, par rapport à
10 la composition totale, de 5 ppm à 2000 ppm en poids.
2. Composition thermoplastique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en particules diffusant la lumière est de 10 à 200 ppm.
3. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les particules diffusant la lumière ont une dimension moyenne
15 comprise entre 2 μm et 20 μm .
4. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que les particules diffusant la lumière sont constituées uniquement par du poly(tétrafluoroéthylène).
5. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée
20 en ce que les particules diffusant la lumière sont constituées par un mélange comprenant majoritairement des particules de poly(tétrafluoroéthylène).
6. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 3 et 5, caractérisée en ce que les particules diffusant la lumière sont constituées par des particules de poly(tétrafluoroéthylène) et des particules à base de polystyrène réticulé.
- 25 7. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 3 et 5 caractérisée en ce que les particules diffusant la lumière sont constituées par des particules de poly(tétrafluoroéthylène) et des particules de composé minéral choisi parmi le dioxyde de titane, le sulfate de baryum et l'oxyde de zinc.
8. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 7,
30 caractérisée par le fait qu'elle comprend un (co)polymère thermoplastique (méth)acrylique choisi parmi les poly(méthacrylates d'alkyle) et les copolymères de méthacrylate d'alkyle et d'au moins un monomère à insaturation(s) éthylénique(s) copolymérisable(s) avec le méthacrylate d'alkyle.

9. Composition thermoplastique selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le (co)polymère thermoplastique comprend :

- de 70 à 100 % en poids du monomère principal : le méthacrylate d'alkyle ; et
- de 0 à 30 % en poids de monomère(s) à insaturation(s) éthylénique(s) copolymérisable(s) avec le méthacrylate d'alkyle.

10. Composition thermoplastique selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les monomère(s) à insaturation(s) éthylénique(s) sont choisis parmi les acrylates d'alkyle en C₁-C₈, le styrène, les styrènes substitués, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'alkyle en C₁-C₈ différents du monomère principal, les acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyle en C₁-C₄, les acrylates et méthacrylates d'alcoxyalkyle en C₁-C₄ ou d'aryloxyalkyle en C₁-C₄, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les maléimides et les diméthacrylates d'alkylène glycol dans lequel le groupe alkylène a de 1 à 4 atomes de carbone.

11. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisée par le fait que le méthacrylate d'alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone dans le groupe alkyle.

12. Composition thermoplastique selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le méthacrylate d'alkyle est du méthacrylate de méthyle.

13. Article façonné diffusant la lumière formé à partir de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 12, par moulage par extrusion, injection, compression ou coulée.

14. Article selon la revendication 13 façonné sous forme de plaque.

15. Article façonné selon la revendication 14, comprenant une concentration en particules diffusant la lumière variant dans toute l'épaisseur de la plaque, la plus forte concentration se trouvant dans une zone proche de la surface de diffusion ou bien variant suivant la longueur de la plaque, la plus faible concentration se trouvant dans la zone proche de la source de lumière.

16. Article façonné selon l'une des revendications 14 et 15 caractérisé en ce que la plaque a une épaisseur de 3 mm à 25 mm.

17. Article façonné diffusant la lumière comprenant un support en matériau thermoplastique transparent formé de (co)polymère (méth)acrylique et une couche d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 12.

18. Article selon la revendication 17, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par coextrusion ou plaxage.

19. Article façonné selon l'une des revendications 17 et 18, caractérisé en ce que le support a une épaisseur de 2 mm à 25 mm et la couche formée par la composition, une épaisseur de 20 à 1000 μm .

20. Article façonné selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisé en ce qu'il porte sur au moins une face des points sérigraphiés ou des films sous forme de bandes adhésives parallèles.

21. Application des articles façonnés selon l'une des revendications 13 à 20 à des systèmes d'affichage lumineux et des écrans lumineux plats.

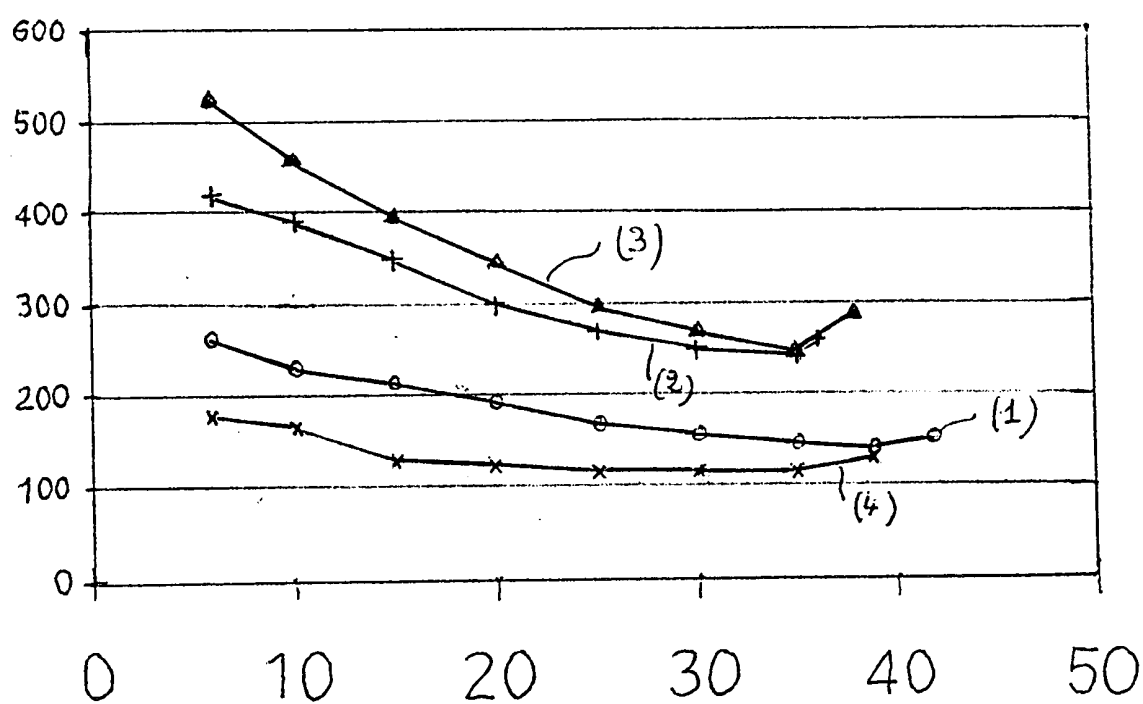


FIGURE 1

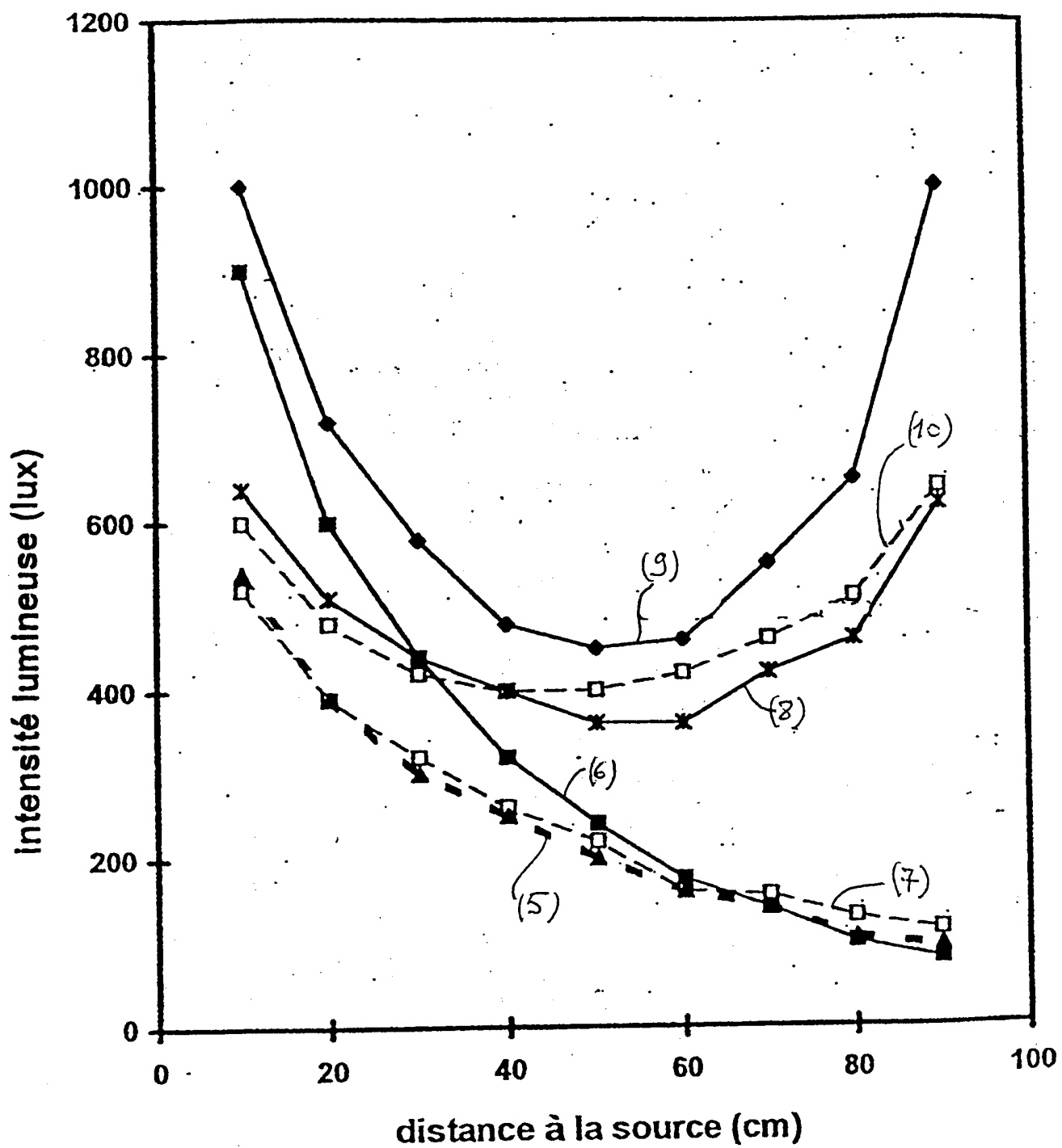


FIGURE 2

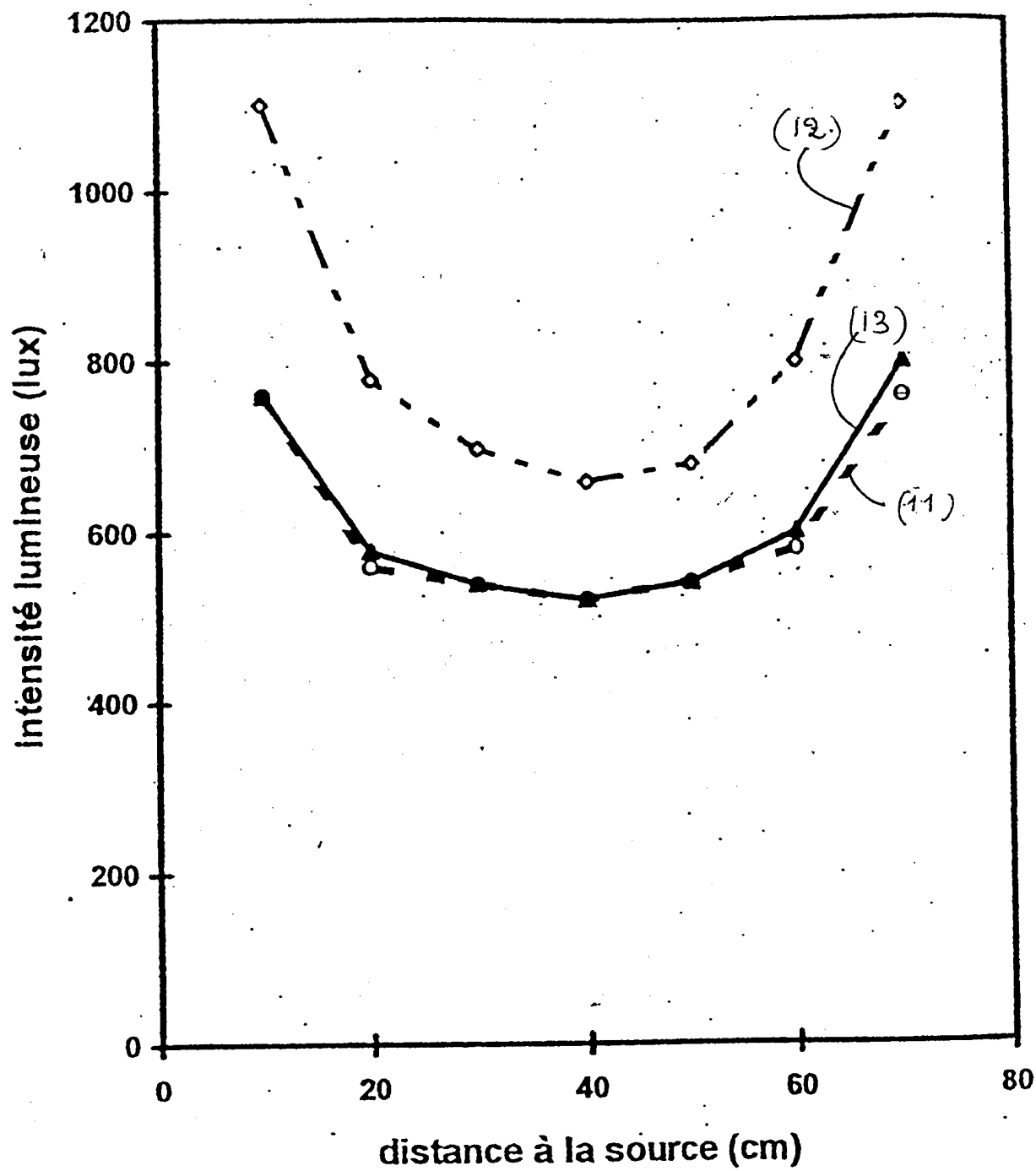


FIGURE 3

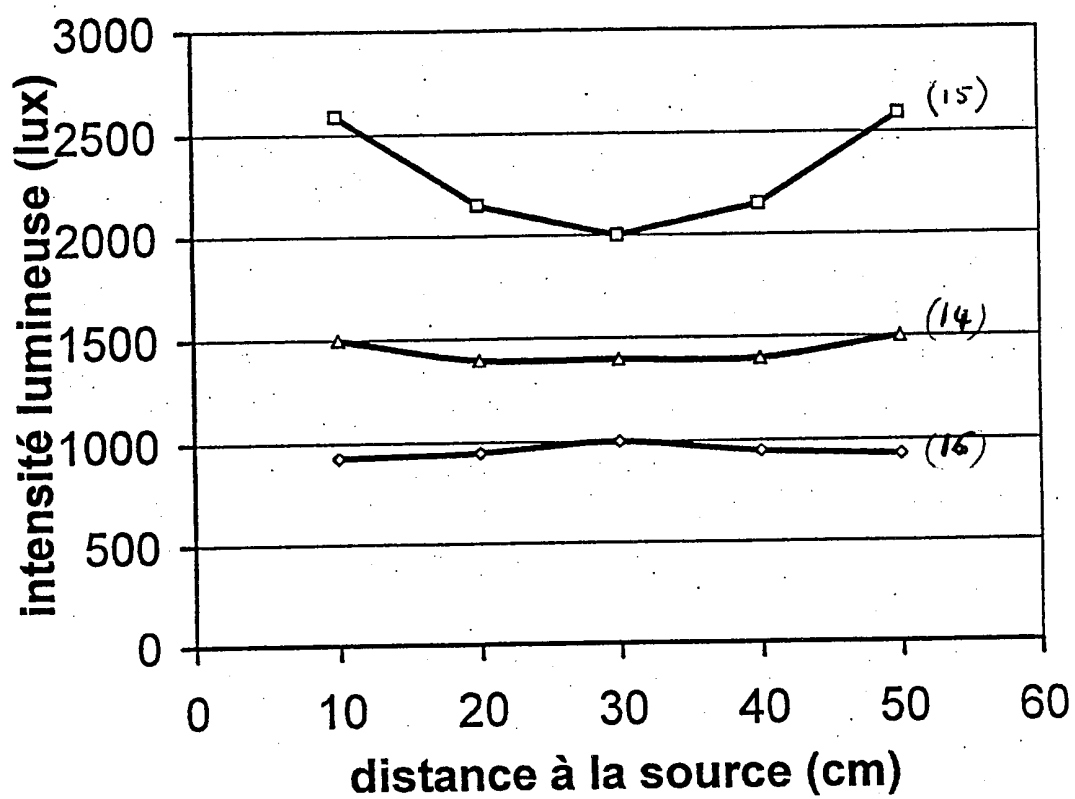


FIGURE 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/FR 01/00521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L101/00

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)
IPC 7 C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 331 456 A (POLYPLASTICS CO) 6 September 1989 (1989-09-06) page 4, line 16 - line 29; example 6 ---	1
X	WO 91 09912 A (DU PONT) 11 July 1991 (1991-07-11) example 6 ---	1,2,4
X	DE 16 94 217 A (HOECHST AG) 8 April 1971 (1971-04-08) example 1 ---	1,2,4,8, 14-23
X	DE 37 29 872 A (BAYER AG) 16 March 1989 (1989-03-16) column 3, line 45 - line 65; claim 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2001

Date of mailing of the international search report

27/07/2001

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

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No

PCT/FR 01/00521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 28 384 A (BAYER AG) 2 March 1995 (1995-03-02) examples 3,4 ----	1
X	US 3 005 795 A (BUSSE & BOWERS) 24 October 1961 (1961-10-24) column 4, line 34; tables VI,VII,IX ----	1
X	US 4 491 553 A (YAMADA HISASHI ET AL) 1 January 1985 (1985-01-01) claims; examples ----	1
X	US 5 102 696 A (PAN WIE-HIN ET AL) 7 April 1992 (1992-04-07) column 7, line 46 - line 50; claims; example 4 -----	1,4,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 01/00521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0331456 A	06-09-1989	JP 1223157 A	06-09-1989
		JP 1990747 C	08-11-1995
		JP 7021103 B	08-03-1995
		BR 8900936 A	24-10-1989
		CA 1333509 A	13-12-1994
		KR 9201236 B	08-02-1992
		US 5043371 A	27-08-1991
WO 9109912 A	11-07-1991	US 5013792 A	07-05-1991
		AT 136918 T	15-05-1996
		AU 648048 B	14-04-1994
		AU 6544790 A	28-04-1991
		AU 646647 B	03-03-1994
		AU 6600290 A	24-07-1991
		BR 9006938 A	26-11-1991
		CA 2027004 A	01-03-1991
		DE 69026598 D	23-05-1996
		DE 69026598 T	12-12-1996
		EP 0447535 A	25-09-1991
		JP 7076302 B	16-08-1995
		JP 3505347 T	21-11-1991
		WO 9105021 A	18-04-1991
		WO 9105013 A	18-04-1991
		US 5132368 A	21-07-1992
		CA 1338727 A	19-11-1996
		CA 2027003 A	05-07-1991
		KR 9600511 B	08-01-1996
		US 5057575 A	15-10-1991
DE 1694217 A	08-04-1971	NONE	
DE 3729872 A	16-03-1989	NONE	
DE 4328384 A	02-03-1995	CN 1101360 A,B	12-04-1995
		DE 59407219 D	10-12-1998
		EP 0643096 A	15-03-1995
		ES 2122110 T	16-12-1998
		JP 7097509 A	11-04-1995
		US 5399600 A	21-03-1995
US 3005795 A	24-10-1961	DE 1286302 B	
		FR 1214372 A	08-04-1960
		GB 884771 A	20-12-1961
		NL 112074 C	
		NL 233523 A	
US 4491553 A	01-01-1985	JP 1270659 C	25-06-1985
		JP 56123842 A	29-09-1981
		JP 59049901 B	05-12-1984
		JP 1152210 C	30-06-1983
		JP 56082233 A	04-07-1981
		JP 57041324 B	02-09-1982
		DE 3027149 A	12-02-1981
		SE 8005194 A	18-01-1981
US 5102696 A	07-04-1992	NONE	