



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32999 B1

(51) Cl. internationale :
**B32B 27/30; B32B 27/36;
B32B 27/08**

(43) Date de publication :
02.01.2012

(21) N° Dépôt :
34059

(22) Date de Dépôt :
26.07.2011

(30) Données de Priorité :
28.01.2009 DE 10 2009 000 450.5

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2010/050667 21.01.2010

(71) Demandeur(s) :
EVONIK ROHM GMBH, KIRSCHENALLEE 64293 DARMSTADT (DE)

(72) Inventeur(s) :
NEUMANN, Claudius ; SCHWAGER, Florian ; SEYOUM, Ghirmay ; BEER, Ekkehard

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **FEUILLE BARRIÈRE TRANSPARENTE, RÉSISTANTE AUX INTEMPÉRIES, FABRICATION PAR LAMINAGE, EXTRUSION-LAMINAGE OU COUCHAGE PAR EXTRUSION**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UNE FEUILLE BARRIÈRE, UNE FEUILLE (4) DE SUPPORT, CONTENANT UNE BARRIÈRE (3) INORGANIQUE (SIOX OU ALOX), ÉTANT ASSOCIÉE À UNE COUCHE (1) DE PROTECTION RÉSISTANTE AUX INTEMPÉRIES PAR LAMINAGE OU COUCHAGE PAR EXTRUSION. SELON L'INVENTION, ON UTILISE UN AGENT ADHÉSIF EN TANT QUE COUCHE (2) ADHÉSIVE.

Abrégé descriptif

L'invention concerne un film barrière, dans lequel un film de support (4), qui comporte une barrière inorganique (3) (SiO_x ou AlO_x), est associé par stratification ou enduction par extrusion à une couche protectrice (1) résistante aux agents atmosphériques, un promoteur d'adhérence étant utilisé en tant que couche adhésive (2).

02 JAN 2012

32999

Domaine de l'invention

L'invention concerne la fabrication d'un film barrière transparent, résistant aux agents atmosphériques, par stratification, extrusion-stratification (contre-collage par adhésif, adhésif fusible ou Hotmelt) ou enduction par extrusion. À cette fin un mince film transparent (PET par exemple) à revêtement inorganique est stratifié avec un film transparent résistant aux agents atmosphériques (par exemple PMMA ou coextrudat PMMA-polyoléfine). La couche d'oxyde inorganique a la propriété d'une forte barrière à la vapeur d'eau et l'oxygène, transparente, tandis que la couche de PMMA confère la tenue aux agents atmosphériques.

État de la technique

Des films à base de polyméthacrylate, résistants aux agents atmosphériques, transparents et résistants au choc, sont commercialisés par la demanderesse sous la dénomination PLEXIGLAS®. Le brevet DE 38 42 796 A1 décrit la production d'une matière à mouler à base d'acrylate, transparente, résistante au choc, des films et corps moulés fabriqués à partir de celle-ci, ainsi qu'un procédé pour la production de la matière à mouler. Ces films ont pour avantage de ne pas se colorer et/ou se fragiliser sous l'effet de la chaleur et de l'humidité. De surcroît ils évitent la dénommée cassure blanche sous l'effet de chocs ou sous contrainte de flexion. Ces films sont transparents et le restent même sous l'effet de la chaleur et de l'humidité, sous l'action des agents atmosphériques et sous contrainte par chocs ou flexion.

La transformation de la matière à mouler en lesdits films transparents, résistants au choc, s'effectue idéalement par extrusion de la masse fondue à travers une filière plate et lissage sur un appareil à cylindres. De tels films se distinguent par leur transparence durable, leur insensibilité à la chaleur et au froid, leur tenue aux agents
5 atmosphériques, leur faible jaunissement et par une faible cassure blanche au pliage ou à la flexion et donc conviennent par exemple comme fenêtres dans des bâches, capotes de voiture ou voiles. Ces films ont une épaisseur inférieure à 1 mm, par
10 exemple de 0,02 à 0,5 mm. Un important domaine d'application réside dans la formation de minces couches superficielles de par exemple 0,02 à 0,5 mm d'épaisseur sur des corps de base rigides, à stabilité dimensionnelle, tels que des tôles, des
15 cartons, des panneaux de particules, des plaques de matière plastique et similaires. On dispose de divers procédés pour la production de tels revêtements. Ainsi, le film peut être extrudé en une matière à mouler, lissé et contrecollé sur le support. Par la
20 technique d'enduction par extrusion, on peut appliquer un jonc extrudé à la surface du support et le lisser au moyen d'un cylindre. Lorsqu'une matière synthétique thermoplastique sert elle-même de support, la coextrusion des deux matières est possible, avec formation d'une couche superficielle à base de la matière à mouler
25 transparente de l'invention.

Les films de PMMA n'offrent toutefois que des propriétés de barrière insuffisantes vis-à-vis de la vapeur d'eau et de l'oxygène, ces propriétés de barrière étant cependant
30 nécessaires pour des applications médicales, des applications dans l'industrie de l'emballage, mais surtout dans des applications électriques qui sont utilisées à l'extérieur.
35

Pour l'amélioration des propriétés de barrière, on applique des couches inorganiques transparentes sur des films en polymère. En particulier des couches d'oxyde de silicium
40 et d'oxyde d'ammonium se sont imposées. Cette couche d'oxyde inorganique (SiO_x ou AlO_x) est appliquée dans le procédé d'enduction sous vide (vaporisation chimique, JP-A-10025357, JP-A-07074378 ; thermique ou par faisceau d'électrons, pulvérisation cathodique, EP 1 018 166 B1, JP 2000-307136 A, WO 2005-029601 A2).

EP 1018166 B1 indique qu'il est possible d'influer sur l'absorption d'UV de la couche de SiO_x par le rapport du silicium à l'oxygène de la couche de SiO_x . Ceci est important, pour protéger les couches sous-jacentes contre le rayonnement UV. L'inconvénient est toutefois qu'avec la modification du rapport du silicium à l'oxygène, la propriété de
5 barrière est elle aussi modifiée. Il est donc impossible de faire varier indépendamment l'une de l'autre transparence et barrière.

10 La couche d'oxyde inorganique est parfois appliquée principalement sur des polyesters et des polyoléfines, car ces matériaux résistent à la contrainte thermique au cours du processus de vaporisation. En outre, la couche d'oxyde inorganique adhère bien aux
15 polyesters et aux polyoléfines, ces matériaux étant soumis à un traitement par corona avant l'enduction. Étant donné que ces matériaux ne sont toutefois pas stables vis-à-vis des agents atmosphériques, ils sont fréquemment stratifiés avec des films halogénés, comme cela est décrit par exemple dans WO 94/29106. Les films halogénés sont
20 toutefois sources de problèmes pour des raisons de protection de l'environnement.

Comme on le sait d'après U. Moosheimer, *Galvanotechnik* 90 n° 9, 1999, p. 2526-2531,
25 le revêtement de PMMA avec une couche d'oxyde inorganique n'améliore pas la barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène, car le PMMA est amorphe. À la différence des polyesters et polyoléfines, le PMMA est toutefois stable vis-à-vis des agents
30 atmosphériques.

La demanderesse utilise sous la dénomination de « revêtement anti-graffiti » des laques qui adhèrent au PMMA (DE 102007007999 A1). L'effet anti-graffiti est dû à un
35 méthacrylate fluoré. Lorsque le composant fluoré est remplacé par un composant contenant un siloxane, ces laques peuvent conférer une excellente adhérence à des couches de SiO_x . L'avantage de ces laques est qu'elles présentent une excellente
40 tenue de longue durée à l'exposition aux agents atmosphériques.

But de l'invention

Le but de l'invention est de fournir un film barrière qui soit stable vis-à-vis des agents atmosphériques et hautement transparent ($> 80\%$ dans la plage de longueurs d'onde $> 300\text{ nm}$), de manière à garantir de hautes caractéristiques de barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène. Le PMMA satisfait à la propriété de la tenue aux agents atmosphériques, la couche d'oxyde inorganique satisfait aux propriétés de la barrière.

La présente invention a pour but en premier lieu d'associer du PMMA en tant que couche de support à une couche d'oxyde inorganique. En deuxième lieu la fonction de la protection contre le rayonnement UV ne doit plus être remplie par la couche d'oxyde inorganique, afin que celle-ci puisse être optimisée exclusivement selon des critères optiques, mais par la couche de PMMA. En troisième lieu, une tension de décharge partielle de plus de $1\ 000\text{ V}$ doit être atteinte par cette association de matériaux.

Solution

Le but est atteint par un film barrière qui est stable vis-à-vis des agents atmosphériques. Les propriétés sont atteintes par un film multicouche, les couches individuelles pouvant être associées entre elles par vaporisation sous vide, stratification, extrusion-stratification (contre-collage par adhésif, adhésif fusible ou Hotmelt) ou revêtement par extrusion. À cette fin on peut utiliser des procédés usuels, comme décrit par exemple dans S.E.M. Selke, J. D. Culter, R. J. Hernandez, « *Plastics Packaging* », 2^e édition, Hanser-Verlag, ISBN 1-56990-372-7 aux pages 226 et 227.

Étant donné que l'enduction inorganique directe du PMMA n'est pas possible selon l'état de la technique, on applique par vaporisation la couche inorganique sur un film de polyester ou de polyoléfine et on la stratifie ou contrecolle par extrusion avec du PMMA. La couche de PMMA protège le film de polyester ou de polyoléfine contre les effets des agents atmosphériques. L'adhérence entre la couche inorganique et la couche de PMMA est réalisée au moyen d'un promoteur d'adhérence à base d'acrylate, qui est

durcissable aux UV et contient des groupes siloxane. L'utilisation d'un adhésif fusible est également possible.

La couche de PMMA contient en outre un absorbeur UV, qui protège le film de polyester ou de polyoléfine contre le rayonnement UV. L'absorbeur UV peut également être présent dans la couche de polyoléfine. Au lieu de la couche de PMMA on peut également utiliser un coextrudat de PMMA et de polyoléfine, ce qui apporte des avantages eu égard au coût, car les polyoléfines sont moins coûteuses que le PMMA.

Avantages de l'invention :

- Le film barrière selon l'invention est stable vis-à-vis des agents atmosphériques.
- Le film barrière selon l'invention est exempt d'halogène.
- Le film barrière selon l'invention possède une haute barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène ($< 0,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ d})$).
- Le film barrière selon l'invention protège les couches sous-jacentes contre le rayonnement UV indépendamment de la composition de la couche de SiO_x .
- Le film barrière selon l'invention peut être produit à un coût avantageux, car un film mince peut être utilisé pour le procédé discontinu de la vaporisation sous vide de substances inorganiques.

La couche protectrice

En tant que couche protectrice on utilise des films de préférence à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de PMMA choc (PMMA-c). On peut également utiliser des coextrudats de polyméthacrylates et polyoléfines ou polyesters. Les coextrudats de polypropylène et PMMA sont préférés. En outre une couche halogénée, fluorée, est également possible, comme par exemple un coextrudat de

PVDF avec du PMMA ou un mélange de PVDF et PMMA, l'avantage de l'absence d'halogène ayant toutefois disparu.

La couche protectrice a une épaisseur de 20 µm à 500 µm, l'épaisseur vaut de préférence de 50 µm à 400 µm et de façon tout particulièrement préférée de 200 µm à 300 µm.

Selon l'invention, des photoprotecteurs peuvent être ajoutés à la couche de support.

Par photoprotecteurs, on entendra des absorbeurs UV, des stabilisants aux UV et des capteurs de radicaux.

Les Protecteurs UV contenus en option sont par exemple des dérivés de la benzophénone, dont les substituants, tels que des groupes hydroxy et/ou des groupes alcoxy, se trouvent le plus souvent en position 2 et/ou 4. Ces dérivés comprennent la 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone, la 2,4-dihydroxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone. De plus, des benzotriazoles substitués, comprenant en particulier le 2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-benzotriazole, le 2-[2-hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-diméthyl-benzyl)-phényl]-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphényl)-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-dibutyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-amylphényl)-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-5-tert-butylphényl)-benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3-sec-butyl-5-tert-butylphényl)-benzotriazole et le 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphényl)-benzotriazole, le phénol, le 2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyle)], conviennent très bien comme additif protecteur UV.

En plus des benzotriazoles, on peut également utiliser un absorbeur UV appartenant à la classe des 2-(2'-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, comme par exemple le 2-(4,6-diphényl-1,2,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy)phénol.

Des protecteurs UV qui peuvent en outre être utilisés sont le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle, le bisanilide d'acide 2-éthoxy-2'-éthyl-oxalique, le bisanilide d'acide 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthyl-oxalique et des benzoates de phényle substitués.

5 Les photoprotecteurs ou protecteurs UV peuvent être contenus sous forme de composés de faible masse moléculaire, tels qu'ils sont indiqués précédemment, dans les matières polyméthacrylate à stabiliser. Des groupes absorbant les UV peuvent
10 cependant également être liés par des liaisons covalentes dans les molécules de polymère matrice, après copolymérisation avec des composés polymérisables absorbant les UV, comme par exemple des dérivés acryliques, méthacryliques ou allyliques de dérivés de benzophénone ou benzotriazole.

15 La proportion de protecteurs UV, ces derniers pouvant également être des mélanges de protecteurs UV chimiquement différents, vaut en règle générale de 0,01 à 10 % en poids, en particulier de 0,01 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,02 à 2 % en
20 poids, par rapport au copolymère de (méth)acrylate.

Comme exemple de capteurs de radicaux/stabilisants UV, on peut citer ici des amines à
25 empêchement stérique, qui sont connues sous le nom de HALS (Hindered Amine Light Stabilizer). Elles peuvent être utilisées pour l'inhibition de processus de vieillissement dans des peintures et des matières plastiques, notamment dans des matières
30 plastiques à base de polyoléfines [*Kunststoffe*, 74 (1984) 10, p. 620 à 623 ; *Farbe + Lack*, 96^e année, 9/1990, p. 689 à 693]. Le groupe tétraméthylpipéridine contenu dans les composés de type HALS est responsable de leur action stabilisante. Cette classe de
35 composés peut être aussi bien non substituée sur l'atome d'azote de la pipéridine que substituée par des groupes alkyle ou acyle. Les amines à empêchement stérique n'absorbent pas dans la région UV. Elles captent des radicaux formés, ce que par contre ne peuvent pas faire les absorbeurs UV.

40 Des exemples de composé de type HALS à action stabilisante, qui peuvent également être utilisés sous forme de mélanges, sont :

le sébaçate de bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)-décane-2,5-dione, le succinate de bis-(2,2,6,6-

tétraméthyl-4-pipéridyle), le poly-(succinate de N-β-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxy-pipéridine) ou le sébaçate de bis-(N-méthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle). Des absorbeurs UV particulièrement préférés sont par exemple Tinuvin[®] 234, Tinuvin[®] 360, Chimasorb[®] 119 ou Irganox[®] 1076.

5

Dans les mélanges de polymères selon l'invention on utilise les capteurs de radicaux/stabilisants UV en quantités allant de 0,01 à 15 % en poids, en particulier de 0,02 à 10 % en poids, plus particulièrement en quantités de 0,02 à 5 % en poids, par rapport au copolymère de (méth)acrylate.

10

L'absorbeur UV se trouve de préférence dans la couche de PMMA, mais peut également être contenu dans la couche de polyoléfine ou polyester.

15

La couche protectrice a en outre une épaisseur de couche suffisante pour assurer la tension de décharge partielle de 1 000 V. De telles tensions existent en fonction de l'épaisseur, par exemple pour le PMMA à partir de 250 μm. Par tension de décharge partielle, on entend la tension à laquelle se produit une décharge électrique, qui court-circuite l'isolation (voir DIN EN 60664-1).

20

25

La couche de support

30

En tant que couche de support, on utilise des films, de préférence à base de polyoléfines (PE, PP) ou de polyesters (PET, PEN). On peut également utiliser des films à base d'autres polymères [par exemple polyamides ou poly(acide lactique)]. La couche de support présente une épaisseur de 1 μm à 100 μm, l'épaisseur va de préférence de 5 μm à 50 μm et de façon tout particulièrement préférée de 10 μm à 30 μm.

35

40

La couche de support présente une transparence de plus de 80 %, de préférence de plus de 85 %, de façon particulièrement préférée de plus de 90 % dans la plage de

longueurs d'onde de > 300 nm, de préférence de 350 à 2 000 nm, de façon particulièrement préférée de 380 à 800 nm.

5

La couche barrière

10

La couche barrière est appliquée sur la couche de support et consiste de préférence en oxydes inorganiques, par exemple SiO_x ou AlO_x . On peut toutefois utiliser également d'autres substances inorganiques (par exemple SiN , SiN_xO_y , ZrO , TiO_2 , ZnO , Fe_xO_y , des composés organométalliques transparents). Pour la structure précise des couches, voir les exemples de réalisation. En tant que couches de SiO_x on utilise de préférence des couches ayant le rapport de silicium et oxygène de 1:1 à 1:2, de façon particulièrement préférée de 1:1,3 à 1:1,7. L'épaisseur de couche vaut 5-300 nm, de préférence 10-100 nm, de façon particulièrement préférée 20-80 nm.

20

En tant que couches d' AlO_x on utilise de préférence des couches ayant le rapport d'aluminium et oxygène de 2:3. L'épaisseur de couche vaut 5-300 nm, de préférence 10-100 nm, de façon particulièrement préférée de 20-80 nm.

25

Les oxydes inorganiques peuvent être appliqués par dépôt physique sous vide (processus thermique ou par faisceau d'électrons), pulvérisation cathodique par magnétron ou dépôt chimique sous vide. Un prétraitement à la flamme, par plasma ou corona est également possible.

30

35

La couche adhésive

40

La couche adhésive se trouve entre couche protectrice et couche barrière. Elle permet l'adhérence entre les deux couches. La couche adhésive a une épaisseur de 1 – 100 μm , de préférence de 2 – 50 μm , de façon particulièrement préférée de 2 – 20 μm . La couche adhésive peut être formée à partir d'une composition de laque, qui est ensuite durcie. Cela s'effectue de préférence par irradiation UV, mais peut également s'effectuer thermiquement. La couche adhésive contient comme composant principal 1

– 80 % en poids de méthacrylates ou d'acrylates polyfonctionnels ou de mélanges de ceux-ci. On utilise de préférence des acrylates polyfonctionnels, par exemple le diméthacrylate d'hexanediol. Pour augmenter la flexibilité, on peut ajouter des acrylates ou méthacrylates monofonctionnels, par exemple du méthacrylate d'hydroxyéthyle ou du méthacrylate de lauryle. En outre, la couche adhésive contient éventuellement un composant qui améliore l'adhérence à SiO_x , par exemple des acrylates ou méthacrylates contenant des groupes siloxane, par exemple du méthacryloxypropyl-triméthoxysilane. Les acrylates ou méthacrylates contenant des groupes siloxane peuvent être contenus à raison de 0 - 48 % en poids dans la couche adhésive. La couche adhésive contient 0,1 – 10 % en poids, de préférence 0,5 – 5 % en poids, de façon particulièrement préférée 1 – 3 % d'amorceur, par exemple Irgacure[®] 184 ou Irgacure[®] 651. La couche adhésive peut contenir en tant que régulateur également 0 – 10 % en poids, de préférence 0,1 – 10 % en poids, de façon particulièrement préférée 0,5 – 5 % de composés soufrés. Une variante consiste à remplacer une partie du composant principal par 0 – 30 % en poids de pré-polymérisat. Le composant adhésif contient éventuellement 0 - 40 % en poids des additifs usuels pour adhésifs. La couche adhésive peut toutefois être également constituée d'un adhésif fusible. Celui-ci peut consister en polyamides, polyoléfines, élastomères thermoplastiques (élastomères polyester, polyuréthane ou copolyamide) ou en copolymères. On préfère des copolymères éthylène/acétate de vinyle ou des copolymères éthylène/acrylate ou des copolymères éthylène/méthacrylate. La couche adhésive peut être appliquée par des procédés d'application au cylindre dans la stratification ou au moyen d'une buse dans l'extrusion-stratification ou dans l'enduction par extrusion.

35

Utilisation

40

Ce film barrière peut être utilisé dans l'industrie de l'emballage, la technique des afficheurs, la photovoltaïque organique, dans la photovoltaïque en couche mince, dans des modules de silicium cristallin ainsi que pour des LED organiques.

Exemples de réalisation

1. Couche protectrice – couche barrière – couche de support, stratification

5

On revêt une couche de support (4) (par exemple PET) avec une couche barrière (3) (par exemple SiO_x). On applique sur celle-ci par stratification la couche protectrice (1) (par exemple PMMA). En tant que couche adhésive (2) pour la stratification, on peut utiliser par exemple un promoteur d'adhérence à base d'acrylate ou de méthacrylate. Celui-ci peut être appliqué par des procédés d'application au cylindre (Roll- ou Kiss-Coating). La couche protectrice (1) se distingue par le fait qu'elle contient un absorbeur UV.

15

20
Processus :

1. Dépôt sous vide (PVD, CVD) de la couche de support (4)
2. Application de la couche protectrice (1) sur la couche barrière (3) par stratification (procédé d'application au cylindre) avec utilisation d'un promoteur d'adhérence, qui représente la couche adhésive (2)
3. Durcissement de la couche adhésive (2) par irradiation UV.

25

30

35

40

2. Couche protectrice – couche barrière – couche de support, enduction par extrusion

5

On revêt une couche de support (4) (par exemple PET), avec une couche barrière (3) (par exemple SiO_x). On applique sur celle-ci, par enduction par extrusion, la couche protectrice (1) à l'état de masse fondue (par exemple coextrudat PMMA-PP). En option l'adhérence de la couche protectrice à la couche barrière peut être améliorée au moyen d'une couche adhésive (2), par exemple un promoteur d'adhérence à base d'acrylate ou de méthacrylate, ou d'un adhésif fusible, par exemple à base de copolymère éthylène/acrylate.

La couche protectrice (1) se distingue par le fait qu'elle contient un absorbeur UV et qu'elle est constituée de deux ou trois couches (PMMA et PP ou PMMA, promoteur d'adhérence ou adhésif fusible et PP).

Processus :

25

1. Dépôt sous vide (PVD, CVD) de la couche de support (4)
2. Application de la couche protectrice (1) sur la couche barrière (3) par enduction par extrusion multicouche éventuellement avec utilisation d'un adhésif fusible, qui représente la couche adhésive (2).

35

40

3. Couche protectrice – couche barrière – couche de support, extrusion par stratification

5 On revêt une couche de support (4) (par exemple PET) avec une couche barrière (3)
(par exemple SiO_x). On applique sur celle-ci par extrusion-stratification la couche
protectrice (1) (par exemple PMMA ou coextrudat de PMMA et polyoléfines). En tant
10 que couche adhésive (2) pour la stratification, on peut utiliser par exemple un adhésif
fusible, par exemple à base de copolymère éthylène/acrylate. Cet adhésif fusible est
extrudé au moyen d'une buse, à l'état de masse fondue, entre la couche de support (4)
15 comportant la couche barrière (3) et la couche protectrice (1). La couche protectrice (1)
se distingue par le fait qu'elle contient un absorbeur UV.

20 Processus :

- 25 1. Dépôt sous vide (PVD, CVD) de la couche de support (4)
2. Extrusion-stratification de la couche adhésive (2) à l'état de masse fondue, entre
la couche protectrice (1) et la couche de support (4) comportant la couche
barrière (3).

30

35

40



Mesure de la barrière du film selon l'invention

La mesure de la perméabilité du système de film à la vapeur d'eau s'effectue selon
5 ASTM F-1249 à 23 °C/85 % d'humidité relative.

La mesure de la tension de décharge partielle s'effectue selon DIN 61730-1 et
10 IEC 60664-1 ou DIN EN 60664-1.

Exemples

15 Exemple comparatif :

Un film selon l'état de la technique (EP 1 018 166 B1), par exemple en ETFE revêtu de
20 SiO_x , de 50 μm d'épaisseur de couche, présente une perméabilité à la vapeur d'eau de
0,7 $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$.

Un film selon l'invention ayant une épaisseur de la couche de support de 50 μm
25 présente un taux de perméation de la vapeur d'eau compris entre 0,01 et 0,1 $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ d})$
(voir Exemple 1).

1.

30 Couche protectrice : PMMA, épaisseur de couche 50 μm , contient 1 % d'absorbeur UV
Tinuvin® 234.

Couche adhésive : 62 % de Laromer UA 9048 V, 31 % de diméthacrylate d'hexanediol,
35 2 % de méthacrylate d'hydroxyéthyle, 3 % d'Irgacure 651, 2 % de 3-méthacryloxy-
propyltriméthoxysilane

Couche barrière : $\text{SiO}_{1,5}$ appliqué par vaporisation sous vide par faisceau d'électrons,
40 épaisseur de couche : 40 nm.

Couche de support : PET Hostaphan RN12 de Mitsubishi, épaisseur de couche : 12
 μm .

2.

Couche protectrice : PMMA antichoc, épaisseur de couche : 250 μm , contient 2 % d'absorbeur UV Cesa Light[®] GXUVA006.

Couche adhésive : 62 % de Laromer UA 9048 V, 31 % de diacrylate d'hexanediol, 2 % de méthacrylate d'hydroxyéthyle, 3 % d'Irgacure 184, 2 % d'acrylate de butyle.

5 Couche barrière : Al_2O_3 , épaisseur de couche 40 nm, appliquée par pulvérisation cathodique par magnétron.

Couche de support : PEN, épaisseur de couche : 20 μm .

10

3.

Couche protectrice : coextrudat de PMMA et PMMA antichoc, épaisseur de couche 15 150 μm , contient 1,5 % d'absorbeur UV Tinuvin[®] 360.

Couche adhésive : 62 % d'Ebecryl 244, 31 % de diacrylate d'hexanediol, 2 % de méthacrylate d'hydroxyéthyle, 3 % d'Irgacure 651, 2 % de Glymo.

20 Couche barrière : $\text{SiO}_{1,7}$, épaisseur de couche 80 nm, appliquée par pulvérisation cathodique par magnétron.

Couche de support : PET, épaisseur de couche 23 μm .

25 4.

Couche protectrice : Coextrudat de PMMA antichoc (par exemple Plex 8943F), épaisseur de couche 40 μm , contient 1,5 % d'absorbeur UV Tinuvin[®] 360 et du 30 polyéthylène (par exemple Dowlex SC 2108 G), épaisseur de couche 200 μm .

promoteur d'adhérence : Bynel 22 E 780 de Dupont (copolymère éthylène/acrylate).

Couche adhésive : Dupont Bynel 22 E 780

Couche barrière : $\text{SiO}_{1,7}$, épaisseur de couche 80 nm, appliquée par vaporisation sous vide par faisceau d'électrons.

Couche de support : PET Hostaphan RN75 de Mitsubishi, épaisseur de couche 75 μm .

5.

Couche protectrice : coextrudat de PMMA antichoc et PP, épaisseur de couche totale : 280 μm , contient 1,5 % d'absorbeur UV Tinuvin[®] 360. Promoteur d'adhérence entre PMMA et PP : Bynel. Épaisseurs de couches PMMA-Bynel-PP : 210-30-30 μm .

Liste des symboles

- 1 Couche protectrice
- 2 Couche adhésive
- 3 Couche barrière
- 4 Couche de support

Revendications

- 5 1. Film barrière, constituée d'une couche protectrice stable vis-à-vis des agents atmosphériques et d'une couche de support comportant une couche barrière, la couche protectrice étant stable vis-à-vis des agents atmosphériques et la couche barrière constituée d'oxydes inorganiques améliorant l'effet barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène.
- 10 2. Film barrière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est exempt d'halogène.
- 15 3. Film barrière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une tension de décharge partielle d'au moins 1 000 V.
- 20 4. Film barrière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une transparence de plus de 80 % dans la région > 300 nm.
- 25 5. Film barrière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'entre la couche barrière inorganique et la couche protectrice se trouve une couche adhésive, qui est constituée d'un promoteur d'adhérence ayant la composition suivante :
 - 30 a) 1 – 80 % en poids d'acrylates ou méthacrylates mono- ou polyfonctionnels
 - b) 0 – 30 % en poids d'un prépolymérisat
 - c) 0 – 48 % en poids d'un acrylate ou méthacrylate contenant des groupes siloxane
 - d) 0,1 – 10 % en poids d'au moins un amorceur
 - 35 e) 0 – 10 % en poids d'au moins un régulateur
 - f) 0 – 40 % en poids d'additifs usuels.
6. Film barrière selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'entre la couche barrière inorganique et la couche protectrice se trouve une couche adhésive, qui

est constituée d'un adhésif fusible.

7. Procédé pour la production du film barrière, caractérisé en ce que
- 5 a) on enduit avec une substance inorganique un film de support (polyoléfine, polyester) par vaporisation sous vide ou pulvérisation cathodique et on associe ce film par stratification avec un film en matière plastique résistant aux agents atmosphériques (PMMA, coextrudat de PMMA et polyoléfine), ou
- 10 b) on enduit avec une matière inorganique un film de support (polyoléfine, polyester) par vaporisation sous vide ou pulvérisation cathodique et on associe ce film par extrusion-stratification avec un film en matière plastique résistant aux agents atmosphériques (PMMA, coextrudat de PMMA et polyoléfine), ou
- 15 c) on enduit avec une substance inorganique un film de support (polyoléfine, polyester) par vaporisation sous vide ou pulvérisation cathodique et on associe ce film par enduction par extrusion avec un film en matière plastique résistant aux agents atmosphériques (PMMA, coextrudat de PMMA et polyoléfine), et
- 20 d) dans la vaporisation physique sous vide mentionnée en 7 a) à c) on vaporise du SiO au moyen d'un faisceau d'électrons, ou
- 25 e) dans la vaporisation physique sous vide mentionnée en 7 a) à c) on vaporise thermiquement du SiO.
- 30
8. Utilisation de films barrière selon la revendication 1, dans l'industrie de
- 35 l'emballage, la technique des afficheurs et pour des LED organiques.
9. Utilisation de films barrière selon la revendication 1, dans la photovoltaïque organique, dans la photovoltaïque en couche mince et dans des modules de silicium cristallin.

Figure 1

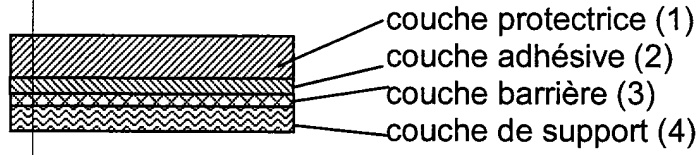


Figure 2

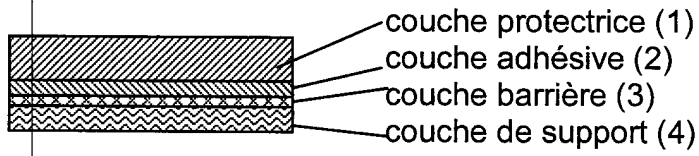


Figure 3

