



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 529 801 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
11.05.2005 Bulletin 2005/19

(51) Int Cl.7: **C08J 5/18**, C09D 5/00,
B08B 3/08, B08B 7/00,
B32B 27/00

(21) Numéro de dépôt: **04105491.7**

(22) Date de dépôt: **03.11.2004**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL HR LT LV MK YU

(72) Inventeurs:
• **Rouppert, Franck**
38870, SAINT-PIERRE DE BRESSIEUX (FR)
• **Ackermann, Emmanuelle**
38000, GRENOBLE (FR)

(30) Priorité: **05.11.2003 FR 0350794**

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard et al**
Société BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE**
75752 Paris Cédex 15 (FR)

(54) **Film polymère multicouche, son procédé de préparation, procédé de protection et de nettoyage d'une surface utilisant ce film**

(57) Film multicouche comprenant une couche superficielle, et au moins une autre couche sous ladite couche superficielle, chacune desdites couches superficielles et des autres couches comprenant au moins un polymère organique, et étant exempte de complexants, chélatants et éventuellement de charges minérales, et ladite couche superficielle comprenant en outre au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche superficielle par un liquide de rinçage.

Procédé de préparation de ce film.

Surface revêtue par ce film et substrat comprenant cette surface.

Procédé de protection d'une surface vis-à-vis de contaminants ou polluants utilisant ledit film et procédé de nettoyage, de décontamination, d'une surface utilisant de même ledit film.

L'invention s'applique en particulier à la protection des surfaces telles que murs, façades, panneaux routiers contre les graffitis.

EP 1 529 801 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un film ou pellicule polymère multicouche.

[0002] L'invention a également trait au procédé de préparation, de formation, d'un tel film polymère.

[0003] L'invention concerne aussi une surface revêtue par un tel film, une telle pellicule, et un substrat, comprenant, une telle surface revêtue.

[0004] L'invention est relative enfin à un procédé de protection d'une surface vis-à-vis de contaminants ou polluants utilisant ledit film et à un procédé de nettoyage, de décontamination, d'une surface utilisant de même ledit film.

[0005] Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale, comme celui du nettoyage du traitement, de la décontamination, de surfaces et/ou de la protection de ces surfaces vis-à-vis de contaminants, polluants, que ces derniers soient chimiques, radioactifs, biologiques ou bactériologiques.

[0006] De manière plus précise, le domaine de l'invention est plus particulièrement celui de la protection, des surfaces, notamment des surfaces des murs, façades, panneaux routiers, etc., contre les graffitis et les autres inscriptions non souhaités, et du nettoyage de ces surfaces pour en éliminer ces graffitis et inscriptions non souhaitées.

[0007] Le terme graffiti désigne, de manière générale [1], toutes les peintures, inscriptions, dessins ou autres formes de marques indésirables sur une surface donnée. Le graffiti est généralement appliqué sous la forme de peintures en bombes aérosols, ou de marqueurs à encre.

[0008] A l'heure actuelle, il existe essentiellement quatre procédés permettant de protéger une surface vis-à-vis des graffitis ou d'éliminer ces derniers de ladite surface :

- Le nettoyage par abrasion, par exemple par sablage, ou par projection de craie, est une technique agressive est coûteuse, qui nécessite de longs temps de main d'oeuvre, dégage des particules nocives et endommage les surfaces.
- L'application d'une nouvelle couche de peinture n'élimine pas le graffiti, elle permet seulement de le dissimuler lorsqu'il est appliqué sur une surface peinte.
- Le nettoyage par solvants chimiques met en oeuvre des produits chimiques agressifs, génère de nombreux effluents polluants et dégrade les surfaces.
- Une dernière catégorie de procédés dans laquelle peut être classé le procédé de l'invention fait appel à la mise en oeuvre de revêtements protecteurs.

[0009] Les revêtements protecteurs évitent la pénétration et l'accrochage du graffiti par modification des propriétés de surface et par effet barrière.

[0010] Il existe deux types de revêtements

protecteurs : les revêtements temporaires ou sacrificiels et les revêtements permanents.

[0011] Les revêtements sacrificiels existants sont à base de cires, naturelles ou synthétiques, à base de polymères acryliques ou à base de polysaccharides [2-6]. Cependant, les matériaux décrits dans ces documents présentent des inconvénients majeurs : ainsi les cires fondent trop facilement à la chaleur et dans l'eau, des solvants chimiques sont utilisés pour leur élimination et enfin, il est nécessaire de remettre une nouvelle couche de revêtement après chaque graffiti.

[0012] Plus précisément, le document [2] décrit un procédé de protection d'édifices contre les graffitis dans lequel on recouvre d'une mince pellicule de paraffine, les édifices susceptibles d'être souillés. La paraffine peut être appliquée fondue à chaud ou sous la forme d'une émulsion aqueuse. La pellicule souillée est éliminée avec de grandes difficultés au moyen de brosses, grattoirs, couteaux, ou en faisant fondre la paraffine, ou encore en brûlant la pellicule.

[0013] L'inconvénient majeur du procédé de ce document est donc de mettre en oeuvre une pellicule extrêmement difficile à retirer.

[0014] Le document [3] concerne une composition antiadhésive, notamment pour protéger divers supports contre les graffitis, contenant en milieu aqueux au moins une cire de synthèse dérivée de cire végétale, associée à un émulsifiant non-ionique et/ou une cire microcristalline.

[0015] La composition souillée peut être éliminée du support par brossage ou à l'aide d'un décapant, notamment dans le cas des supports très rugueux.

[0016] La composition de ce document présente les inconvénients de n'être pas durable et de ne pouvoir être utilisée qu'une seule fois.

[0017] Le document [4] décrit un système de revêtement antigraffiti comprenant un agent de revêtement proprement dit et un agent de nettoyage régénérant. L'agent de revêtement comprend une composition dite base et une composition dite additif antigraffiti.

[0018] La base est une composition du groupe comprenant les résines acryliques et hydroxylées et leur durcisseur isocyanate; et les résines copolymères acryliques en solution dans des solvants aromatiques et cétoniques. L'additif antigraffiti est une composition incorporant une cire polyéthylène, une huile de silicone, un mélange de polyuréthanes, une solution acrylique. L'agent de nettoyage est un mélange de cire polyéthylène et d'une huile synthétique polaire.

[0019] Le système de ce document est d'un coût élevé et n'est pas durable.

[0020] Le document [5] a trait à une solution antigraffiti qui est formée en combinant un alcool polyvinylique avec une solution ou une émulsion de résine acrylique, afin de former une résine mixte alcool polyvinylique/acrylique partiellement réticulée, catalysée par exposition à la chaleur et/ou à la lumière.

[0021] Les propriétés de la solution sont améliorées

par addition d'une solution d'un complexe de zinc contenant de la zinc tétramine et/ou d'un donneur d'aldéhyde tel que le formaldéhyde ou le glyoxal.

[0022] Dans des cas extrêmes de dégradation, le film protecteur peut être considéré comme une membrane sacrificielle. Il peut être éliminé par lavage avec un solvant tel que le toluène en alternance avec une solution de soude caustique ou d'ammoniaque et rinçage à l'eau.

[0023] On fait face dans ce document à des problèmes de coût et de toxicité élevés.

[0024] Le document [6] décrit un procédé pour protéger une surface des contaminants et pour faciliter l'élimination desdits contaminants de cette surface, dans lequel :

- on prépare une solution contenant un polysaccharide qui comprend au moins deux polysaccharides différents, le premier de ces polysaccharides formant directement un film lorsqu'il précipite pour évaporation d'un solvant dans la solution, et le second polysaccharide forme un film au moins partiellement par formation d'un gel lorsqu'on le fait précipiter à partir d'une solution par évaporation d'un solvant qui s'y trouve, ou le second polysaccharide forme un film au moins partiellement par formation d'un gel lors d'une interaction avec ledit premier polysaccharide lors de la précipitation avec évaporation d'un solvant ; lesdits films sont susceptibles d'être redissouts ou gonflables et la solution contenant les polysaccharides comprend un tampon pour compenser les variations de pH ;
- on applique la solution sur une surface sujette à contamination ;
- on fait sécher la solution sur la surface pour former un film solide sur la surface au moins partiellement par formation d'un gel ;
- on expose la surface à une source de contamination potentielle ;
- on traite la surface revêtue par le film avec un liquide capable de redissoudre le film ou de faire gonfler le film ;
- on élimine la contamination non-voulue déposée sur la surface en éliminant totalement ou partiellement le film de ladite surface.

[0025] Le procédé de ce document présente l'inconvénient de mettre en oeuvre des solvants.

[0026] Les revêtements permanents actuellement proposés sont principalement à base de polyuréthanes (PU), de silicones et de composés fluorés [1]. Cependant, le polyuréthane est extrêmement sensible à l'humidité et présente un aspect de surface médiocre. Les silicones présentent une longue durée de polymérisation et sont perméables aux huiles. Les composés fluorés sont toxiques et nécessitent des solvants chimiques.

[0027] Il existe en outre quelques produits qui possèdent des propriétés anti-adhérentes vis-à-vis des peintures et des encres, mais ils présentent l'inconvénient

d'être très coûteux, soit environ 15 Euros par m² traité en terme de coût matière, et de plus de perdre leur efficacité après 3 à 4 nettoyages.

[0028] Ainsi le document [7] a trait à un procédé de traitement d'une surface pour former ce revêtement sur celle-ci, le revêtement ayant une surface colorée et texturée sur laquelle les graffitis ne peuvent pas être facilement appliqués. Dans ce procédé :

- on applique sur la surface à revêtir une première couche d'un revêtement d'apprêt et d'étanchéité qui contient un agrégat et un agent liant ;
- on applique à la surface exposée de ladite première couche une composition de revêtement qui contient un mélange aqueux d'un matériau à base de plâtre, d'un agent de liaison, d'une charge pour durcir la composition de revêtement, et un colorant soluble dans l'eau ;
- on effectue une texturation de la surface exposée de la deuxième couche pour former un relief sur celle-ci ;
- on réalise un durcissement de ladite seconde couche ;
- on applique sur la seconde couche durcie une couche de finition à base de cellulose contenant une matière colorante.

[0029] Le procédé de ce document modifie l'aspect de la surface et la composition de revêtement peut en fait être considérée plus ou moins comme une peinture.

[0030] Enfin, le document FR-A-2 822 835 décrit un film, dispersable en émulsion dans l'eau comprenant un polymère et contenant au moins un chélatant ou complexant qui permet la décontamination, le nettoyage, et/ou la protection de surfaces diverses, notamment métalliques.

[0031] Le film « amovible » de ce document, qui se forme sur la surface en y appliquant une émulsion aqueuse de latex, de la même manière qu'une peinture, permet lors de son retrait de la surface d'entraîner avec lui les impuretés présentes. Ce film peut permettre, lors de son retrait, d'une surface de rugosité modérée d'entraîner avec lui des inscriptions qui s'y trouveraient. Cependant, bien que ce film polymère amovible soit peu coûteux, soit environ 2 Euros par m² traité, en terme de coût de matière, il n'est utilisable qu'une seule fois, puisqu'il doit être retiré. Ce retrait peut s'avérer difficile sur les surfaces très rugueuses comme les crépis ou le ciment brut, tandis que sur les surfaces sur lesquelles son adhésion est plus faible, comme les panneaux routiers ou les vitrages, il peut être éventuellement retiré par les « taggeurs » avant application des graffitis.

[0032] De plus, certains composants de sa formulation comme les charges, les complexants et chélatants sont nuisibles et opacifient ou colorent le film, par exemple, tout en entraînant un surcoût.

[0033] On a pu aussi constater que des résidus organiques ou minéraux, généralement sous la forme de

particules, provenant du film, décrit dans ce document, étaient présents sur la surface où il avait été appliqué, puis retiré. En outre, les mêmes particules pourraient provoquer une dégradation de l'état de surface lors de l'application de l'émulsion.

[0034] Il apparaît qu'aucune des techniques décrites dans les documents de l'art antérieur mentionnés ci-dessus n'est suffisamment efficace pour permettre une élimination totale des graffitis des surfaces, et que, en outre, les techniques existantes sont coûteuses en terme de main d'oeuvre et de consommation de réactifs chimiques, endommagent les surfaces et génèrent des effluents.

[0035] Il existe un besoin pour un film polymère et un procédé permettant la décontamination, le nettoyage et/ou la protection de surfaces diverses et qui permettent d'éliminer totalement les polluants ou contaminants de ces surfaces.

[0036] En particulier, il existe un besoin pour un film polymère qui permette de retirer totalement les graffitis et toutes les autres inscriptions et marquages non souhaités de toutes surfaces tels que murs, façades, panneaux routiers, etc., et/ou qui permette de protéger ces surfaces contre ces inscriptions et graffitis avec une grande efficacité. Il existe en d'autres termes un besoin pour un film polymère qui permette un nettoyage ou protection parfaite de la surface sur laquelle il est appliqué, puis de laquelle il est retiré, c'est-à-dire qui élimine totalement tous les polluants, contaminants de ladite surface : comme par exemple les polluants, contaminants provenant des graffitis, marquages et inscriptions.

[0037] Il existe en outre un besoin pour un film polymère, qui tout en éliminant complètement les contaminants, polluants, issus de la surface, ne laisse pas de résidus, particules ou autres sur la surface lors de l'application de l'émulsion (ou solution) le contenant.

[0038] Il existe de plus un besoin pour un film qui puisse être aisément et complètement éliminé à l'issue de son utilisation, et qui permette une séparation et une récupération faciles des constituants et des contaminants polluants piégés. Autrement dit, le film et le procédé doivent assurer une excellente récupération et purification des matériaux valorisables allant de pair avec un faible impact sur l'environnement.

[0039] Ce film et le procédé le mettant en oeuvre doivent, de plus, être efficace vis-à-vis de tous les contaminants, en particulier de tous les contaminants qui constituent les marquages, graffitis ou autres, quelle que soit leur forme : particules solides, liquides et autres, et leur nature : chimique, radioactive, biologique et autres.

[0040] Ce film et ce procédé doivent enfin être d'un faible coût, être facile à mettre en oeuvre, sûr et fiable, peu agressifs vis-à-vis de la surface traitée et, si possible, conserver, à la surface, l'aspect visuel d'une surface non traitée.

[0041] Dans le cas d'un revêtement destiné plus particulièrement à éliminer les graffitis de surfaces et/ou à

protéger ces surfaces contre les graffitis, les critères et exigences qui doivent être satisfaits par un tel revêtement sont, entre autres, les suivants :

- 5 - l'adhésion du revêtement doit être bonne avec la surface à traiter, et peu importante avec le graffiti ;
- l'aspect de surface du revêtement défini notamment par sa rugosité, sa couleur, sa transparence et sa brillance, doit pouvoir être adapté au support traité ;
- 10 - le revêtement doit être imperméable à l'air pour laisser respirer la surface et imperméable aux solvants des marqueurs et aux peintures qui constituent les graffitis, inscriptions et marquages non-souhaités ;
- le revêtement doit être chimiquement inerte ;
- 15 - les constituants du revêtement ne doivent présenter aucune toxicité ;
- le temps de stockage des constituants du revêtement avant utilisation et la durée de vie du revêtement doivent être satisfaisants, en particulier le revêtement doit pouvoir résister de façon prolongée à une exposition à des températures aussi bien élevées que basses, à l'humidité, aux rayons UV, et aux autres facteurs atmosphériques, ainsi qu'aux contraintes mécaniques ; enfin, le revêtement doit pouvoir subsister suffisamment longtemps pour pouvoir, par exemple permettre l'élimination répétée de plusieurs graffitis successivement appliqués sur la surface.

30 **[0042]** En outre, un procédé d'élimination, par exemple des graffitis, d'une surface et/ou de protection de ladite surface mettant en oeuvre un tel revêtement doit également répondre à un certain nombre de critères et exigences qui sont, entre autres les suivants :

- 35 - l'application du revêtement, film sur la surface à protéger, à traiter doit être réalisée par un procédé simple et par exemple au rouleau ou par pulvérisation ;
- le séchage du film, revêtement appliqué doit être rapide ;
- 40 - le revêtement doit pouvoir être utilisé dans de larges plages de conditions, par exemple de température, humidité, pH et ces plages d'utilisation doivent être parfaitement connues et définies ;
- 45 - le retrait du revêtement doit se faire de manière simple, mais spécifique, afin d'éviter toute élimination indésirable ;
- le procédé doit être d'un faible coût, rapide, ne pas détériorer les surfaces, et doit pouvoir être répété de nombreuses fois, afin de permettre l'élimination répétée de plusieurs graffitis successivement appliqués sur la surface.

50 **[0043]** Le but de la présente invention est de fournir un film polymère et un procédé de nettoyage, décontamination, ou de protection d'une surface qui réponde entre autres à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus et qui satisfasse aux exigences, critères, et con-

ditions énoncées plus haut pour un tel film et un tel procédé.

[0044] Le but de la présente invention est en particulier de fournir un film polymère et un procédé de nettoyage ou de protection d'une surface vis-à-vis des graffitis, marquages et inscriptions non souhaitées qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus, dans le cadre de cette application particulière, et qui satisfasse aux exigences, critères et conditions énoncées ci-dessus pour un tel film et procédé.

[0045] Le but de la présente invention est encore de fournir un film et un procédé, qui ne présentent pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des films et procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

[0046] Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un film multicouche comprenant une couche superficielle et au moins une autre couche sous ladite couche superficielle, chacune desdites couches superficielles et desdites autres couches comprenant au moins un polymère organique et étant exempt de complexants, chélatants et éventuellement de charges minérales, et ladite couche superficielle comprenant en outre au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche superficielle par un liquide de rinçage.

[0047] Avantageusement, au moins une desdites autres couches sous ladite couche superficielle comprend en outre au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche par un liquide de rinçage.

[0048] Le film multicouche peut avantageusement comprendre en alternance une première couche comprenant au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite première couche par un liquide de rinçage et une deuxième couche ne comprenant pas d'agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite deuxième couche par un liquide de rinçage.

[0049] Avantageusement, toutes les couches comprennent au moins un agent susceptible de favoriser leur élimination par un liquide de rinçage.

[0050] De préférence, deux couches successives contiennent chacune un agent, susceptible de favoriser l'élimination desdites couches par un liquide de rinçage, différent.

[0051] Ainsi, le film selon l'invention peut comprendre en alternance une première couche comprenant un premier agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite première couche par un liquide de rinçage, et une deuxième couche comprenant un deuxième agent différent du premier agent et susceptible de favoriser l'élimination de ladite deuxième couche par un liquide de rinçage.

[0052] Lesdits agents différents, différent, de préférence, par au moins une des conditions dans lesquelles ils favorisent l'élimination de la couche dans laquelle ils se trouvent, par le liquide de rinçage.

[0053] Lesdites conditions sont choisies par exemple

parmi la température, le pH, la composition du liquide de rinçage, et la pression du liquide de rinçage, tel que de l'eau.

[0054] Avantageusement, le ou le(s) agent(s) susceptibles de favoriser l'élimination d'une couche par un liquide de rinçage sont choisis parmi les agents susceptibles de favoriser la dissolution de la couche dans un liquide de rinçage, et les agents susceptibles de favoriser la mise en émulsion de la couche dans un liquide de rinçage.

[0055] Le film selon l'invention peut de manière générale être défini comme un film susceptible d'être dispersé en émulsion dans l'eau ou susceptible d'être dissout en solution dans l'eau.

[0056] Les agents susceptibles de favoriser la dissolution d'une couche sont avantageusement choisis parmi les agents tensioactifs, de préférence parmi les agents tensioactifs non-ioniques, anioniques et cationiques ; et les autres additifs tels que les acides ou bases.

[0057] Des exemples de tensioactifs non ioniques sont les esters d'acides gras, des exemples de tensioactifs anioniques sont les sulfonates et carboxylates, et des exemples de tensioactifs cationiques sont les alkylamines.

[0058] Avantageusement, lesdits tensioactifs et additifs sont choisis parmi les tensioactifs permettant la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouvent sous l'effet d'un liquide de lavage acide, et les tensioactifs permettant la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouvent sous l'effet d'un liquide de lavage basique.

[0059] Avantageusement, le film comprend en alternance une couche comprenant un premier tensioactif A et une couche comprenant un second tensioactif B qui sont susceptibles d'être dissoutes dans des conditions de lavage différentes.

[0060] De préférence, le premier tensioactif A est un tensioactif qui favorise, permet, la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouve par un liquide de lavage acide, et le second tensioactif B est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve par un liquide de lavage basique, ou vice-versa.

[0061] Avantageusement, la couche superficielle est une couche fine généralement d'une épaisseur de 5 à 500 μm , de préférence de 5 à 100 μm .

[0062] Généralement, l'épaisseur totale du film est de 5 μm à 2 mm, de préférence de 50 à 500 μm .

[0063] Généralement, les couches autres que la couche superficielle sont au nombre de 1 à 50, de préférence de 1 à 20.

[0064] Le film polymère selon l'invention se distingue fondamentalement des films de l'art antérieur et en particulier des films décrits dans le document FR-A-2 822 835.

[0065] En effet, le film selon l'invention possède une structure particulière, en ce sens qu'il s'agit d'un film multicouche, c'est-à-dire d'un film comprenant plusieurs couches, qui comprend une couche superficielle et au

moins une autre couche sous ladite couche superficielle. Ceci constitue déjà une différence essentielle par rapport aux films de l'art antérieur qui sont des films monocouche. En outre, la couche superficielle du film selon l'invention est une couche particulière qui contient de

[0066] Le film selon l'invention répond à l'ensemble des besoins cités plus haut, satisfait tous les critères, conditions et exigences énumérés dans ce qui précède, et résout les problèmes de l'art antérieur mentionnés ci-dessus.

[0067] Le film selon l'invention peut être défini comme un film multicouche à élimination, par exemple à dissolution, superficielle programmée par traitement de ladite couche superficielle et éventuellement d'une ou de plusieurs autres couches à l'aide d'un liquide de rinçage, par exemple d'une solution de rinçage, déterminée, donnée, qui est généralement adaptée à l'agent susceptible de favoriser l'élimination, par exemple la dissolution, se trouvant dans la ou lesdites couches.

[0068] Lors d'un rinçage, lavage, spécifique, la couche superficielle traitée se dissout et entraîne les polluants, contaminants, par exemple la peinture ou l'encre constituant les graffitis, marquages, inscriptions, avec elle sans détériorer le revêtement inférieur. Le film peut dans ce cas être réutilisé plusieurs fois en traitant à nouveau sa surface par fines couches pour que celles-ci contiennent chaque fois un ou plusieurs agents favorisant l'élimination, la dissolution, de la couche superficielle, et ce jusqu'à consommation de toute l'épaisseur du film.

[0069] Le film selon l'invention peut donc être utilisé plusieurs fois, et il protège la surface sur laquelle il a été appliqué, notamment contre plusieurs cycles d'inscription, puis de nettoyage successifs.

[0070] Dans le cadre de l'application préférée du film selon l'invention, qui est la lutte contre les graffitis, marquages et autres inscriptions non souhaités, le film selon l'invention a l'avantage d'être totalement imperméable aux encres et peintures, et autres constituants de ces graffitis, marquages, et inscriptions.

[0071] Outre les avantages et effets liés à la structure spécifique multicouche et à la nature spécifique de la couche superficielle du film selon l'invention, le film polymère selon l'invention se distingue en outre fondamentalement des films de l'art antérieur, et en particulier des films décrits dans le document FR-A-2 822 835, en ce qu'il est exempt de chélatants, de complexants, et éventuellement de charges minérales.

[0072] Grâce à l'absence de chélatants, de complexants et éventuellement de charges minérales dans les films selon l'invention, aucun résidu organique ou minéral, par exemple sous forme de particules, provenant du film n'est laissé sur la surface sur laquelle il est appliqué, puis retiré.

[0073] Il a été mis en évidence, en effet, selon l'inven-

tion que certains composants de la formulation de film décrite dans le document FR-A-2 822 835 étaient inutiles ou nuisibles, en particulier dans le cas du traitement antigraffiti de surfaces et laissaient des résidus sur la surface à l'issue du retrait.

[0074] En outre, du fait que l'émulsion à partir de laquelle est préparé le film selon l'invention, ne comporte, ni complexants, ni chélatants, ni, de préférence, de charges, il ne se trouve pas dans l'émulsion à partir de laquelle est préparé le film, de particules pouvant provoquer lors de son application une dégradation de l'état de la surface.

[0075] L'absence de complexants, chélatants, et éventuellement de charges, dans le film selon l'invention entraîne en outre une diminution du coût du film formé et simplifie la préparation de la formulation à partir de laquelle le film est préparé.

[0076] Enfin, l'absence de complexants, chélatants et éventuellement charges dans le film selon l'invention, évite la coloration ou l'opacification du film, ce qui est particulièrement avantageux dans l'application préférée anti-graffiti du film selon l'invention, dans laquelle on souhaite conserver l'aspect visuel de la surface traitée.

[0077] En particulier, il a été noté que l'absence de charges ne nuit pas aux propriétés globales du film car celui-ci ne subit pas de contraintes mécaniques élevées (en effet, le pelage du film n'est pas obligatoire, et en outre les propriétés mécaniques du film peuvent être améliorées par l'addition d'autres polymères tels que le PVA qui évitent ainsi d'avoir recours à des charges), mais elle permet par contre d'obtenir, après retrait du film, des surfaces d'une propreté parfaite, jamais atteinte dans l'art antérieur et qui a été démontrée par analyse par spectrométrie infrarouge.

[0078] Outre les effets et avantages essentiels liés à la structure multicouche spécifique, et à l'absence de complexants, de chélatants et éventuellement de charges, le film selon l'invention possède toutes les propriétés avantageuses déjà présentées par le film du document FR-A-2 822 835 et dues au fait que ce film comprend un polymère généralement non-soluble, insoluble, dans l'eau.

[0079] Le film, selon l'invention, est, en effet, préparé à partir d'une émulsion aqueuse dudit polymère (ou desdits polymères), et de ce fait, le polymère peut être facilement récupéré à l'issue de l'utilisation du film par remise en émulsion et floculation, ce qui n'est pas possible avec les polymères, hydrosolubles, de certains des films de l'art antérieur.

[0080] Le film selon l'invention répond à l'ensemble des besoins, exigences et critères mentionnés plus haut, par exemple : il permet avec une grande efficacité et une grande fiabilité de piéger, à titre curatif ou préventif, les contaminants, polluants dans une couche superficielle, sacrificielle sur la surface traitée, c'est-à-dire que c'est non seulement la contamination se trouvant sur la surface qui est piégée, mais aussi celle se trouvant immédiatement sous cette surface.

[0081] Le film selon l'invention permet une maîtrise de la dissémination du contaminant, en retenant celui-ci en son sein.

[0082] Les propriétés mécaniques, d'adhésion et de cohésion du film sont excellentes, même en l'absence éventuelle de charges, et assurent une très bonne tenue sur toute surface, tout en permettant une élimination facile, en particulier par pelage.

[0083] Le film est d'un faible coût. Il peut être préparé avec des produits facilement disponibles dans le commerce et par des procédés faciles à mettre en oeuvre, par exemple par application d'une émulsion simplement au pinceau ou par pulvérisation de ladite émulsion sur la surface.

[0084] Le film n'est pas agressif vis-à-vis de la surface sur laquelle il est appliqué. Il ne modifie en rien les propriétés de celle-ci (il peut même les améliorer), même après une longue durée, par exemple lors d'un stockage prolongé.

[0085] Il ne dégrade pas l'aspect de la surface. En outre, dans la plupart des cas, le film étant incolore et transparent, il n'affecte pas l'apparence visuelle de la surface.

[0086] Le film est préparé à partir de composés non toxiques vis-à-vis du personnel, et d'un faible impact sur l'environnement.

[0087] En outre, tous les constituants du film peuvent être aisément séparés, recyclés et/ou détruits, à faible coût, à l'issue de l'utilisation du film.

[0088] Le film selon l'invention permet un nettoyage parfait de la surface sur laquelle il est appliqué, puis retiré ; il ne laisse aucun résidu sur cette surface.

[0089] Ainsi, il a été montré qu'aucune trace organique provenant de résidus du film n'est détectable sur la surface après retrait du film comme cela a été confirmé par analyse de la surface après retrait du film par spectrométrie infrarouge avec un accessoire de réflexion totale atténuée multi-réflexions dans la plage spectrale de 4 000 à 600 cm^{-1} .

[0090] Le film selon l'invention assure une protection de longue durée vis-à-vis des polluants et contaminants externes quels qu'ils soient.

[0091] Avantageusement, le film selon l'invention est non poreux.

[0092] Le polymère est généralement choisi parmi les polymères, susceptibles de se trouver sous la forme d'émulsions aqueuses de type latex.

[0093] De préférence, ce polymère susceptible de se trouver sous la forme d'une émulsion aqueuse est choisi parmi les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-(méth)acrylique par exemple styrène (méth)acrylate (voir plus bas la définition du terme (méth)acrylique) et les polymères (homopolymères et copolymères) (méth)acryliques.

[0094] Par polymère (méth)acrylique, on entend généralement tous les copolymères et homopolymères susceptibles d'être préparés par polymérisation de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et des esters de

ceux-ci : comme les acrylates et méthacrylate d'alkyle (en C_1 à C_6), tels que le (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle.

[0095] Avantageusement, le film peut comprendre plusieurs polymères susceptibles de se trouver sous la forme d'émulsions aqueuses, de préférence choisis parmi les copolymères styrène-butadiène (SBR) et styrène-(méth)acrylique, par exemple styrène-(méth)acrylate, qui présentent, en outre, de préférence, des températures de transition vitreuse (T_g) différentes.

[0096] Avantageusement, on peut utiliser un polymère tel qu'un styrène-butadiène, dit autodispersant.

[0097] Le film peut comprendre, en outre, un ou plusieurs autres polymères qui sont des polymères susceptibles de se trouver en solution aqueuse (ces polymères sont en général minoritaires) (et non plus en émulsion), qui sont choisis de préférence parmi l'alcool polyvinylique (PVA), et la PVP (polyvinylpyrrolidone).

[0098] Certains de ces polymères tels que le PVA permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et d'éviter l'emploi de charges.

[0099] De préférence, afin notamment de faciliter la préparation du film, toutes les couches (superficielles et autres) du film comprennent le ou les mêmes polymères. Cela signifie que ces couches ne se différencient que par la présence ou non d'un agent en facilitant l'élimination et/ou par la nature dudit agent.

[0100] L'invention a également trait à un procédé de formation d'un film multicouche tel que décrit ci-dessus comprenant une couche superficielle, et une autre couche sous ladite couche superficielle, ladite couche superficielle et ladite autre couche comprenant un même polymère organique et étant exemptes de complexants, chélatants et éventuellement de charges minérales, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- a) - on forme une émulsion aqueuse dudit polymère organique ;
- b) - on applique ladite émulsion comprenant le polymère organique sur la surface, moyennant quoi le film se forme par coalescence ;
- c) - on imprègne la surface dudit film par au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche superficielle du film par un liquide de rinçage, de façon à former une couche superficielle du film contenant au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche superficielle du film par un liquide de rinçage.

[0101] Le film se forme, généralement rapidement, en quelques minutes, à savoir par exemple de 1 ou 2 à 10 minutes, sur la surface, par coalescence.

[0102] Avantageusement, la formation du film se produit par coalescence à température ambiante ou température d'utilisation de la surface (température à laquelle se trouve la surface) sans aucun séchage de la surface, et/ou des pièces comportant cette surface.

[0103] En effet, compte tenu des conditions généralement utilisées pour mettre en oeuvre l'émulsion destinée à former le film selon l'invention, à savoir avec un personnel peu qualifié, et afin de réduire la complexité du matériel mis en oeuvre pour former le film, le fait de pouvoir permettre une formation sans séchage est un avantage important du film et du procédé selon l'invention.

[0104] Selon l'invention, la formation du film peut être effectuée à température ambiante sans aucun chauffage des pièces à recouvrir et sans utilisation d'air chaud, y compris sur des surfaces verticales, ce qui est particulièrement avantageux.

[0105] Les conditions de coalescence sont avantageusement choisies de manière à éviter toute porosité, quelle soit ouverte ou fermée, dans le film final formé obtenu.

[0106] Cependant, dans certaines conditions de mise en oeuvre, le procédé de l'invention comprend, en outre, entre les étapes b) et c), une étape de séchage du film.

[0107] La formation et l'éventuel séchage du film s'effectuent selon l'invention sans aucun drainage ni aucune absorption d'aucun des liquides entrant dans la composition de l'émulsion.

[0108] Dans ce procédé, l'agent susceptible de favoriser l'élimination de la couche superficielle du film est choisi parmi les agents susceptibles de favoriser la dissolution de la couche superficielle, tels que les tensioactifs.

[0109] Dans une seconde forme de réalisation, l'invention concerne un procédé de formation d'un film multicouche, tel que décrit ci-dessus, comprenant une couche superficielle, et au moins une autre couche sous ladite couche superficielle, ladite couche superficielle et ladite autre couche comprenant un même polymère organique et étant exemptes de complexants, chélatants, et éventuellement de charges minérales, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme une émulsion aqueuse dudit polymère organique ;
- b) on sépare ladite émulsion en une première et une seconde portions,
- c) on ajoute à la première portion un premier agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche du polymère organique sous l'effet d'un liquide de rinçage,
- d) éventuellement on ajoute à la seconde portion un second agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche du polymère organique sous l'effet d'un liquide de rinçage,
- e) on applique successivement lesdites seconde et première portions de l'émulsion sur une surface, moyennant quoi on forme un film comprenant depuis sa surface, une couche comprenant un premier agent susceptible de favoriser son élimination par un liquide de lavage et une seconde couche comprenant un second agent susceptible de favoriser

son élimination par un liquide de lavage ou ne comprenant pas ledit second agent,

f) on répète éventuellement l'étape e) par exemple de 1 à 40 fois, de préférence de 1 à 20 fois.

[0110] Après l'application de la seconde et de la première portions de l'émulsion, les couches se forment dans les conditions déjà décrites plus haut, généralement rapidement, par exemple en quelques minutes, par exemple en de 1 ou 2 à 10 minutes par simple coalescence.

[0111] Dans cette seconde forme de réalisation du procédé de formation du film selon l'invention, de préférence lesdits premier et deuxième agents diffèrent par au moins une des conditions dans lesquelles ils favorisent l'élimination, par exemple la dissolution, de la couche dans laquelle ils se trouvent, par le liquide de rinçage.

[0112] Avantageusement, lesdites conditions sont choisies parmi la température, le pH, la composition du liquide de rinçage, et la pression du liquide de rinçage.

[0113] Le premier agent est par exemple un tensioactif A et le second agent est par exemple un tensioactif B.

[0114] De préférence, le tensioactif A est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve sous l'effet d'un liquide de lavage aqueux, par exemple d'une solution de lavage, aqueuse, acide et le second tensioactif B est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve sous l'effet d'un liquide de lavage aqueux, par exemple d'une solution de lavage, aqueuse basique, ou vice versa.

[0115] Comme dans le cas du premier mode de réalisation du procédé de formation d'un film selon l'invention, ladite formation se produit par coalescence à température ambiante ou température d'utilisation de la surface.

[0116] Toutefois, une étape finale de séchage g) du film peut être prévue.

[0117] L'invention concerne, en outre, un procédé de protection, de nettoyage ou de décontamination, d'une surface dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- on forme un film, tel que décrit plus haut, sur ladite surface ;
- on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marquages non souhaités ;
- et on élimine la couche superficielle dudit film par rinçage avec un liquide, de préférence un liquide aqueux, tel qu'une solution aqueuse.

[0118] La surface sur laquelle on forme le film est essentiellement une surface propre, exempte de polluants ou contaminants, ces derniers étant généralement issus du milieu extérieur qui se trouve en contact avec la cou-

che superficielle.

[0119] Dans un premier mode de réalisation préféré de ce procédé de protection, nettoyage de décontamination d'une surface, on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme un film sur ladite surface par le procédé de formation d'un film dans sa première forme de réalisation,
- b) on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marques non souhaités,
- c) on élimine la couche superficielle polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide de préférence un liquide aqueux tel qu'une solution aqueuse, et
- d) on imprègne éventuellement la surface du film avec au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche superficielle du film, de façon à former une couche superficielle contenant au moins ledit agent,
- e) on répète éventuellement les étapes c) et d) jusqu'à consommation du film.

[0120] Dans un second mode de réalisation préféré du procédé de protection, nettoyage ou décontamination d'une surface, on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme un film sur ladite surface par le procédé de formation d'un film dans sa seconde forme de réalisation,
- b) on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marques non souhaités,
- c) on élimine la première couche, polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide,
- d) on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué,
- e) on élimine la seconde couche, polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide de préférence un liquide aqueux, tel qu'une solution aqueuse,
- f) on répète éventuellement les étapes b) à e) jusqu'à consommation du film.

[0121] De préférence, les première et seconde couches sont éliminées dans des conditions de rinçage telles que température, pH, composition du liquide de rinçage, pression du liquide de rinçage différentes.

[0122] Avantagusement, la première couche qui contient un tensioactif A est éliminée par lavage avec un liquide aqueux, par exemple une solution aqueuse de lavage, acide et la deuxième couche qui contient un tensioactif B est éliminée par lavage avec un liquide aqueux, par exemple une solution aqueuse de lavage,

basique.

[0123] Dans le cas où l'on opère l'élimination de la couche superficielle du film selon l'invention par dissolution du film en milieu aqueux, on obtient ainsi une solution ou émulsion aqueuse contenant la matière organique, et les contaminants ou polluants. La matière organique est séparée de la solution par floculation, puis filtration. Elle est ensuite généralement rejetée ou éliminée, par exemple, par incinération.

[0124] Les contaminants ou polluants sont séparés par filtration.

[0125] L'invention concerne en outre une surface revêtue par le film tel que défini plus haut, et un substrat, en particulier une pièce ou composant optique comprenant une telle surface.

[0126] L'invention va maintenant être décrite de manière détaillée dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, en particulier de certains modes de réalisation préférés de l'invention.

[0127] Dans une première étape, on commence par formuler, par préparer une émulsion aqueuse d'un ou plusieurs polymères, de type latex.

[0128] Par polymère, on entend, dans la présente description, aussi bien les homopolymères que les copolymères préparés à partir de plusieurs monomères.

[0129] Parmi les polymères et copolymères préférés, on peut citer les copolymères de styrène avec le butadiène (SBR) ou de styrène avec un composé (méth)acrylique tel qu'un (méth)acrylate.

[0130] Ces copolymères pouvant avoir des taux de styrène différents, ou bien encore les polymères (méth)acryliques.

[0131] Rappelons de nouveau que par polymère (méth)acrylique, on entend tous les copolymères et homopolymères susceptibles d'être préparés par polymérisation de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et des esters de ceux-ci comme les acrylates et méthacrylates d'alkyle (en C₁ à C₆), tels que le (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle.

[0132] De préférence, on utilise une émulsion aqueuse de latex disponible commercialement, des exemples de telles émulsions sont les émulsions disponibles auprès de la Société BAYER®, sous la dénomination BAYSTAL®.

[0133] Ces émulsions présentent notamment l'avantage d'un faible coût, d'une toxicité très faible, et d'une absence de solvant organique.

[0134] L'émulsion peut ne comprendre qu'un seul polymère susceptible de se trouver sous la forme d'émulsion aqueuse, mais elle peut aussi en comprendre deux ou plus de ces polymères choisis de préférence parmi les copolymères styrène-butadiène (SBR), et styrène (méth)acrylique par exemple styrène (méth)acrylate, ayant, par exemple, des températures de transition vitreuse (Tg) différentes et/ou des taux de styrène différents, de façon à obtenir un compromis entre l'adhésion et la cohésion du film adapté à la surface à traiter.

[0135] Ainsi, un premier polymère pourra avoir une Tg

de -30°C à -5°C et un second polymère une Tg de +5°C à +50°C.

[0136] En tant que mélange de polymères en émulsion, en dispersion, on pourra, par exemple, utiliser un mélange de deux ou plus de deux latex choisis de préférence parmi les latex styrène-butadiène et styrène (méth)acrylique par exemple styrène-(méth)acrylate, ayant, de préférence, des températures de transition vitreuse différentes et/ou des taux de styrène différents.

[0137] Il est préférable d'utiliser un latex exempt de tensioactifs qui peuvent laisser des résidus sur la surface. On pourra par exemple utiliser un mélange de styrène-butadiène à taux de carboxylation plus élevé (disponible dans le commerce sous les dénominations BAYSTAL® S42 ou S44), dit autodispersant, dispersible en émulsions exemptes de tensioactifs et simplement additionnées d'épaississant.

[0138] A ce mélange, on peut, éventuellement, ajouter une solution d'alcool polyvinylique (PVA) ou de polyvinylpyrrolidone (PVP) (polymères en solution) et/ou éventuellement un ou plusieurs autres polymères en dispersion aqueuse, choisi(s) par exemple parmi les polymères (méth)acryliques, tels qu'ils ont été définis plus haut.

[0139] Selon l'invention, la formulation est exempte de complexants, chélatants et de préférence elle est exempte de charge lorsqu'on souhaite en particulier que le film préparé soit transparent. Toutefois, dans certaines applications, il est possible que l'émulsion, formulation dite "formulation de base" contienne une ou plusieurs charges choisies par exemple parmi ZnO, le mica, les argiles dites "nanoclays". Une formulation aqueuse typique, de préférence exempte de charge, contiendra par exemple de 30 à 60% d'eau, additionnée de SBR à raison de 20 à 60% en masse et de polymère acrylique à raison de 1 à 20% en masse. Ce dernier peut être avantageusement remplacé par de l'alcool polyvinylique dans les mêmes proportions.

[0140] Ainsi, on pourra par exemple procéder au mélange de 2 SBR ayant des taux de styrène différents, à savoir les BAYSTAL® S42 et S44, en émulsion aqueuse (de 30 à 70 % d'eau), en proportion 50/50, puis y ajouter éventuellement entre 1 et 10 % d'un mélange de polymères acryliques à base d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique (dispersion aqueuse à de 20 à 70 % en poids de polymère), puis ajouter encore éventuellement un polymère en solution tel que le PVA.

[0141] Une composition particulièrement préférée comprendra en masse : de 0 à 20 % de PVA, par exemple 15 % ; de 0 à 50 % de BAYSTAL® S42 par exemple 17,5 % ; de 0 à 50 % de BAYSTAL® S44, par exemple 17,5 % ; et de 30 à 70 % d'eau par exemple 50 %.

[0142] Lorsque l'on utilise plusieurs latex, on prépare l'émulsion, généralement par simple mélange des divers latex, de préférence sous agitation.

[0143] Cette émulsion formulation aqueuse de base communique aux films selon l'invention tous les avantages énumérés plus haut alors que les composants pris

séparément présentent des inconvénients liés à leur faible résistance mécanique et à leur solubilité qui ne permettent pas de les utiliser [5 ; 7].

[0144] On applique ensuite l'émulsion aqueuse du ou des polymère(s) sur la surface à nettoyer, décontaminer ou protéger.

[0145] Il n'existe aucune limitation sur la nature et la forme de la surface à traiter. Cette surface peut être une surface en métal, ou en polymère organique, ou en verre, ou en pierre, plâtre, ciment, crépi ou autre ou une surface comprenant plusieurs de ces matériaux ou encore une surface peinte ou émaillée ; la surface peut être non-poreuse, non absorbante, ou bien poreuse, elle peut être lisse ou rugueuse.

[0146] Avantagusement, l'émulsion est formulée de manière à permettre la formation d'un film non poreux sur un support non-poreux et l'application de l'émulsion doit être possible sur des supports non absorbants tels que les métaux, le verre et autres supports plastiques.

[0147] Il peut s'agir aussi de la surface de la couche supérieure d'un revêtement monocouche ou multicouche de protection ou de décoration d'un substrat tel qu'un mur, un panneau publicitaire ou de signalisation ou autre.

[0148] Une telle couche supérieure est par exemple une couche de peinture, vernis ou analogue.

[0149] La surface peut être opaque ou transparente, c'est là un des avantages de l'invention que de permettre le traitement, la protection de surfaces transparentes, telle que celle de hublots, de vitres, car le film formé selon l'invention est généralement transparent et incolore du fait notamment de l'absence de charges et ne masque donc pas la surface. Cela est particulièrement avantageux sur des surfaces transparentes.

[0150] Selon l'invention, la forme de la surface peut être quelconque, et l'on peut traiter, avec une même efficacité, des surfaces de forme aussi bien simple que complexe.

[0151] La taille de la surface peut être quelconque, mais l'invention permet de traiter de grandes, voire de très grandes surfaces, rapidement, sans les modifier, ni les dégrader.

[0152] L'invention ayant pour application principale la protection des surfaces vis-à-vis des graffitis, inscriptions et marquages non souhaités quelle que soit leur nature et leur mode d'application : aérosol, tampon, etc..., la surface pourra donc faire partie notamment d'un mur ou de toute autre partie d'un édifice ou bâtiment, ou d'un panneau publicitaire ou de signalisation.

[0153] L'émulsion peut être appliquée sur la surface par tout moyen connu, par exemple, par étalement au pinceau ou au rouleau ou encore par projection/pulvérisation.

[0154] Le film se forme (par exemple, en une durée de 1 à 30 minutes) par coalescence « in situ » du ou des polymères sur la surface.

[0155] La formation du film est rapide à la température d'utilisation de l'équipement dont la surface fait partie.

A titre d'exemple, cette température peut être de 10 à 70°C, de préférence de 5 à 50°C.

[0156] Le film peut généralement être ensuite séché, par exemple par évaporation, à une température de 5 à 50°C.

[0157] Le film devient généralement transparent au séchage (lorsqu'il ne contient pas de charges). De ce fait, la surface conserve l'aspect visuel d'une surface non traitée. Ledit film, une fois formé, a un rôle d'agent de protection vis-à-vis de la contamination externe et un rôle d'agent décontaminant, nettoyant, de ladite surface du fait de l'élimination de la couche de surface par rinçage après que celle-ci ait été polluée, contaminée, salie.

[0158] Le film selon l'invention est appliqué à titre préventif sur une surface propre, en tant qu'agent de protection vis-à-vis de la contamination ou bien il peut même être appliqué à titre curatif pour décontaminer, nettoyer la surface.

[0159] Les contaminants et/ou polluants externes qui peuvent être éliminés de la surface dans la couche superficielle du film dans laquelle ils se trouvent, et vis-à-vis desquels la surface peut être protégée, sont de natures diverses. Il peut s'agir notamment de contaminants ou polluants chimiques, tels que Pb, Cd, et/ou de contaminants radioactifs, tels que le césium, ou encore de contaminants biologiques (par exemple, bactériologiques).

[0160] En particulier, les contaminants repoussés par le film, selon l'invention, et qui sont éliminés dans la couche de surface dudit film sont les contaminants et polluants qui se trouvent dans les peintures, encres et autres produits de marquage qui sont utilisés pour former les graffitis, marquages et autres inscriptions non souhaitées. Les polluants seront donc par exemple des pigments, liants, résines, polymères, plastifiants, solvants présents dans de telles encres et peintures.

[0161] Dans un premier mode de réalisation, l'émulsion, formulation de base peut être appliquée directement sur la surface, comme une peinture, où elle va former un film en séchant.

[0162] La surface du film est traitée après séchage à l'aide d'un tensioactif spécifique ou autre produit facilitant son élimination, par exemple sa dissolution. Dans ce cas, l'épaisseur du film, par exemple de 5 à 500 µm, dans laquelle le tensioactif ou autre agent a pénétré devient par exemple soluble en milieux aqueux dans des conditions précises, par exemple de température et de pH, et le retrait du graffiti se fait par lavage, rinçage, avec un fluide de lavage tel qu'un milieu aqueux, par exemple une solution aqueuse. Le lavage peut être réalisé sous pression et le fluide peut être simplement de l'eau éventuellement chauffée par exemple à de 0 à 145°C, et éventuellement sous pression.

[0163] Le lavage, rinçage, entraîne la remise en solution ou émulsion de la fraction du film traitée. Le graffiti est alors éliminé en même temps que ladite fraction du film dissoute. La partie du film non traitée reste intacte.

Il est alors possible de traiter à nouveau la surface du film restant par exemple à l'aide du même tensioactif ou autre composant et de répéter l'opération jusqu'à consommation totale du film.

[0164] Si la surface du film n'est pas traitée par un additif facilitant sa dissolution, alors la totalité du film est retirée par pelage comme une peau et on élimine ainsi le graffiti qui part avec ladite peau.

[0165] Dans le cas où l'on procède à une dissolution de la couche de surface de film en milieu aqueux par exemple en solution aqueuse, on sépare la matière organique par floculation en introduisant un floculant BAYER® spécifique, puis par filtration des floes ainsi formés. La matière organique ainsi récupérée peut être détruite par incinération.

[0166] Les contaminants polluants sont, quant à eux, séparés par filtration, généralement sous la forme de granulés insolubles.

[0167] Dans une autre forme de réalisation, la formulation de base peut être séparée en deux lots (ou plus) qui seront additivés de deux (ou plus) types différents de tensioactifs ou autres additifs. Par exemple, deux types de tensioactifs A et B peuvent être utilisés de façon à ce que les films polymères respectifs qui les contiennent soient solubles dans des conditions de lavage A et B différentes, par exemple pH différent, et/ou température différente, et/ou globalement composition chimique de la solution de lavage différente.

[0168] Dans ce cas, un film multicouche est élaboré avec application en alternance des formulations A et B.

[0169] Lorsque la surface est salie par un graffiti, il suffit de laver la surface à l'aide d'une solution de lavage de type A si une couche possédant la formulation A se trouve en surface. Le graffiti est éliminé en même temps que ladite couche tandis que la couche sous-jacente de formulation B reste intacte. Lorsque la couche de formulation B est polluée, il suffit de l'éliminer à l'aide d'une solution de lavage de type B et ainsi de suite jusqu'à consommation complète du film multicouche. Le traitement des effluents d'élimination, dissolution est analogue à celui décrit dans le cadre du premier mode de réalisation.

[0170] Le film et les procédés selon l'invention trouvent leur application dans tout traitement préventif vis-à-vis de la contamination ou de la pollution - qu'elle qu'en soit la nature et la forme - de toutes les surfaces.

[0171] Le procédé et le film selon l'invention sont essentiellement préventifs, ce qui signifie que le film est appliqué sur des surfaces non dégradées pour les protéger vis-à-vis des inscriptions faites ultérieurement.

[0172] L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant donné à titre illustratif et non limitatif.

55 EXEMPLE

[0173] On prépare une émulsion aqueuse (45 à 55% en masse d'eau), exempte de charges, comprenant un

mélange à parts égales (50/50) de deux types de SBR à teneurs différentes en styrène (BAYSTAL® S42 et S44). On ajoute à cette émulsion, sous agitation, un mélange de polymères acryliques à base d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique sous la forme d'une suspension à de 28 à 32% en masse d'eau.

[0174] Une fois étalé sur une paroi tel qu'un mur ou un panneau routier par un mode d'application simple tel que pinceau, rouleau ou pulvérisation, le revêtement est séché à l'air ambiant à une température entre 5°C et 50°C et à une humidité relative entre 10 et 80%. Le temps de séchage varie selon l'épaisseur : pour 200 µm, il faut entre 1h et 3h. Le séchage se repère facilement car le revêtement devient progressivement transparent. Un mélange de tensioactifs non-ioniques comprenant 50 % en poids d'ester d'acide gras et 50 % en poids d'alkyl phénol éthoxylé est appliqué au pinceau sur le revêtement sec. En séchant à l'air ambiant, il pénètre l'extrême surface du film.

[0175] Puis, un graffiti, une peinture noire sous forme d'aérosol, est pulvérisée sur le revêtement sec et laissé à sécher à l'air ambiant.

[0176] L'échantillon est passé sous l'eau chaude et une fine couche de polymère s'élimine naturellement entraînant avec elle le graffiti. La surface du revêtement est alors laiteuse (car mouillée) mais est nettoyée de toute trace de graffiti. Le revêtement en séchant reprend son apparence transparente et est alors prêt pour une autre opération graffiti-nettoyage.

REFERENCES

[0177]

- [1] Saidi S., Guittard F., Gëribaldi S., Polymères contre graffiti. Actualité chimique 03/2001 ; 3-13.
- [2] Pomero V. FR-A-2 686 615 du 27 janvier 1992.
- [3] Salvoldelli C., WO-A-80 01072 du 16 novembre 1979.
- [4] Turzan G., FR-A-2 630 353 du 25 avril 1988.
- [5] Hansen R.P., US-A-4 169 088 du 30 mai 1978.
- [6] Swensson S., US-A-5 750 189 du 10 septembre 1996.
- [7] Rawlins P.R., US-A-4 428 994 du 15 juillet 1981.

Revendications

1. Film multicouche comprenant une couche superficielle, et au moins une autre couche sous ladite couche superficielle, chacune desdites couches superficielles et des autres couches comprenant au moins un polymère organique, et étant exempte de complexants, chélatants et éventuellement de charges minérales, et ladite couche superficielle comprenant en outre au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche superficielle par un liquide de rinçage.

2. Film multicouche selon la revendication 1, dans lequel au moins une desdites autres couches sous ladite couche superficielle comprend en outre au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche par un liquide de rinçage.

3. Film multicouche selon la revendication 2, qui comprend en alternance une première couche comprenant au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche par un liquide de rinçage, et une deuxième couche ne comprenant pas d'agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite deuxième couche par un liquide de rinçage.

4. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel toutes les couches du film comprennent au moins un agent susceptible de favoriser leur élimination par un liquide de rinçage.

5. Film multicouche selon la revendication 4, dans lequel deux couches successives contiennent chacune un agent, susceptible de favoriser l'élimination desdites couches par un liquide de rinçage, différent.

6. Film multicouche selon la revendication 5, comprenant en alternance une première couche comprenant un premier agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite première couche par un liquide de rinçage, et une deuxième couche comprenant un deuxième agent, différent du premier, susceptible de favoriser l'élimination de ladite deuxième couche par un liquide de rinçage.

7. Film multicouche selon la revendication 5 ou 6, dans lequel lesdits agents différents, différent par au moins une des conditions dans lesquelles ils favorisent l'élimination de la couche dans laquelle ils se trouvent, par le liquide de rinçage.

8. Film selon la revendication 7, dans lequel lesdites conditions sont choisies parmi la température, le pH, la composition du liquide de rinçage et la pression du liquide de rinçage tel que de l'eau.

9. Film selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le ou les agents susceptibles de favoriser l'élimination d'une couche par un liquide de rinçage sont choisis parmi les agents susceptibles de favoriser la dissolution de ladite couche dans un liquide de rinçage, et les agents susceptibles de favoriser la mise en émulsion de la couche dans un liquide de rinçage.

10. Film selon la revendication 9, dans lequel les agents susceptibles de favoriser la dissolution d'une couche sont choisis parmi les agents ten-

sioactifs, de préférence les agents tensioactifs non-ioniques anioniques et cationiques ; et les autres additifs tels que les acides et les bases.

11. Film selon la revendication 10, dans lequel lesdits tensioactifs sont choisis parmi les tensioactifs permettant la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouvent sous l'effet d'un liquide de lavage acide et les tensioactifs permettant la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouvent sous l'effet d'un liquide de lavage basique. 5
12. Film multicouche selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, qui comprend en alternance une couche comprenant un premier tensioactif A et une couche contenant un second agent tensioactif B, qui sont susceptibles d'être dissoutes dans des conditions de lavage différentes. 10
13. Film multicouche selon la revendication 12, dans lequel le premier tensioactif A est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve par un liquide de lavage acide, et le second tensioactif B est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve par un liquide de lavage basique, ou vice versa. 15
14. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la couche superficielle est de 5 à 500 μm , de préférence de 5 à 100 μm . 20
15. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur totale du film est de 5 μm à 2 mm, de préférence de 50 à 500 μm . 25
16. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les couches autres que la couche superficielle sont au nombre de 1 à 50, de préférence de 1 à 20. 30
17. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est non-poreux. 35
18. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère est choisi parmi les polymères susceptibles de se trouver sous la forme d'émulsions aqueuses de type latex. 40
19. Film selon l'une quelconque des revendications 17 à 18, dans lequel le polymère est un polymère auto-dispersant. 45
20. Film selon l'une quelconque des revendications 18 à 19, dans lequel le polymère est choisi parmi les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-(méth)acrylique par exemple styrène-

ne-(méth)acrylate, et les polymères (méth) acryliques.

21. Film selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel chaque couche comprend plusieurs polymères, susceptibles de se trouver sous la forme d'émulsions aqueuses, lesdits polymères présentant, en outre, de préférence, des températures de transition vitreuse (T_g) différentes.
22. Film selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, dans lequel chaque couche comprend en outre un ou plusieurs autres polymères susceptibles de se trouver en solution aqueuse, choisis de préférence parmi l'alcool polyvinylique (PVA), et la polyvinylpyrrolidone (PVP).
23. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel toutes les couches comprennent le ou les mêmes polymères.
24. Procédé de formation d'un film multicouche selon la revendication 1 comprenant une couche superficielle, et une autre couche sous ladite couche superficielle, ladite couche superficielle et ladite autre couche comprenant un même polymère organique et étant exemptes de complexants, chélatants et éventuellement de charges minérales, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :
 - a) - on forme une émulsion aqueuse dudit polymère organique ;
 - b) - on applique ladite émulsion comprenant le polymère organique sur la surface, moyennant quoi le film se forme par coalescence ;
 - c) - on imprègne la surface dudit film par au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche superficielle du film par un liquide de rinçage, de façon à former une couche superficielle du film contenant au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination de ladite couche superficielle du film par un liquide de rinçage.
25. Procédé selon la revendication 24, dans lequel la formation du film se produit par coalescence à température ambiante ou température d'utilisation de la surface. 45
26. Procédé selon la revendication 24 comprenant entre les étapes b) et c), une étape de séchage du film. 50
27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 26 dans lequel l'agent susceptible de favoriser l'élimination de la couche superficielle du film est choisi parmi les agents susceptibles de favoriser la dissolution de la couche superficielle tels que les tensioactifs. 55

28. Procédé de formation d'un film multicouche selon la revendication 1 comprenant une couche superficielle, et au moins une autre couche sous ladite couche superficielle, ladite couche superficielle et ladite autre couche comprenant un même polymère organique et étant exemptes de complexants, chélatants, et éventuellement de charges minérales, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme une émulsion aqueuse dudit polymère organique ;
- b) on sépare ladite émulsion en une première et une seconde portions,
- c) on ajoute à la première portion un premier agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche du polymère organique sous l'effet d'un liquide de rinçage,
- d) éventuellement on ajoute à la seconde portion un second agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche du polymère organique sous l'effet d'un liquide de rinçage,
- e) on applique successivement lesdites secondes et premières portions de l'émulsion sur une surface, moyennant quoi on forme un film comprenant depuis sa surface, une couche comprenant un premier agent susceptible de favoriser son élimination par un liquide de lavage et une seconde couche comprenant un second agent susceptible de favoriser son élimination par un liquide de lavage ou ne comprenant pas ledit second agent,
- f) on répète éventuellement l'étape e) par exemple de 1 à 40 fois, de préférence de 1 à 20 fois.

29. Procédé selon la revendication 28, dans lequel lesdits premier et deuxième agents diffèrent par au moins une des conditions dans lesquelles ils favorisent l'élimination par exemple la dissolution de la couche dans laquelle ils se trouvent, pour le liquide de rinçage.

30. Procédé selon la revendication 29, dans lequel lesdites conditions sont choisies parmi la température, le pH, la composition du liquide de rinçage, et la pression du liquide de rinçage.

31. Procédé selon la revendication 29, dans lequel le premier agent est un tensioactif A et le second agent est un tensioactif B.

32. Procédé selon la revendication 30, dans lequel le tensioactif A est un tensioactif qui favorise la dissolution de la couche dans laquelle il se trouve sous l'effet d'un liquide par exemple d'une solution aqueuse de lavage acide et le second tensioactif B est un tensioactif qui favorise la dissolution de la

couche dans laquelle il se trouve sous l'effet d'un liquide par exemple d'une solution aqueuse de lavage basique, ou vice versa.

33. Procédé selon la revendication 28, dans lequel la formation du film se produit par coalescence à température ambiante ou température d'utilisation de la surface.

34. Procédé selon la revendication 28, comprenant en outre une étape finale g) de séchage du film.

35. Procédé de protection, de décontamination ou de nettoyage d'une surface dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- on forme un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 sur ladite surface ;
- on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marquages non souhaités ;
- on élimine la couche superficielle polluée contaminée dudit film par rinçage avec un liquide, de préférence un liquide aqueux tel qu'une solution aqueuse.

36. Procédé de protection, de décontamination ou de nettoyage d'une surface, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme un film sur ladite surface par le procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 27,
- b) on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marquages non souhaités,
- c) on élimine la couche superficielle polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide de préférence un liquide aqueux tel qu'une solution aqueuse, et
- d) on imprègne éventuellement la surface du film avec au moins un agent susceptible de favoriser l'élimination d'une couche superficielle du film, de façon à former une couche superficielle contenant au moins ledit agent,
- e) on répète éventuellement les étapes c) et d) jusqu'à consommation du film.

37. Procédé de protection, de décontamination ou de nettoyage d'une surface, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

- a) on forme un film sur ladite surface par le procédé selon l'une quelconque des revendications 28 à 34,
- b) on laisse le film en contact avec ladite surfa-

ce jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué, notamment par des graffitis, ou autres inscriptions ou marquages non souhaités,

c) on élimine la première couche, polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide, 5

d) on laisse le film en contact avec ladite surface jusqu'à ce qu'il soit contaminé, pollué,

e) on élimine la seconde couche, polluée, contaminée dudit film par rinçage avec un liquide de préférence un liquide aqueux, tel qu'une solution aqueuse, 10

f) on répète éventuellement les étapes b) à e) jusqu'à consommation du film.

38. Procédé selon la revendication 37, dans lequel les première et seconde couches sont éliminées dans des conditions de rinçage telles que température, pH, composition du liquide de rinçage, pression du liquide de rinçage, différentes. 15

20

39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel la première couche qui contient un tensioactif A est éliminée par lavage avec un liquide aqueux, par exemple une solution aqueuse de lavage, acide et la deuxième couche qui contient un tensioactif B est éliminée par lavage avec un liquide aqueux, par exemple une solution aqueuse de lavage, basique. 25

40. Surface revêtue par le film selon l'une quelconque des revendications 1 à 23. 30

41. Surface selon la revendication 40, choisie parmi les surfaces en verre, en polymère organique, en pierre, plâtre, ciment, crépi, en métal ; les surfaces comprenant plusieurs de ces matériaux, ou encore les surfaces peintes et/ou émaillées. 35

42. Substrat comprenant une surface selon l'une quelconque des revendications 40 à 41. 40

45

50

55

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 10 5491

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	US 5 910 535 A (SMITH JOHN RALPH) 8 juin 1999 (1999-06-08) * colonne 1, ligne 5-9 * * colonne 1, ligne 60 - colonne 4, ligne 22 * * colonne 5, ligne 64 - colonne 6, ligne 27; revendications; exemples * -----	1-5, 7-11, 14-23, 35,40-42	C08J5/18 C09D5/00 B08B3/08 B08B7/00 B32B27/00
X	US 5 330 788 A (ROBERTS WILBERT J) 19 juillet 1994 (1994-07-19) * colonne 2, ligne 16 - colonne 5, ligne 42 * * colonne 7, ligne 20-32 * * colonne 13, ligne 5-56; revendications * -----	1-5, 7-11, 14-23, 35,40-42	
X	US 4 241 141 A (DILL DOUGLAS W) 23 décembre 1980 (1980-12-23) * colonne 1, ligne 5-14 * * colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 61 * * colonne 5, ligne 10-48; revendications; exemples 1-3 * -----	1,9-11, 14-22, 35,40-42	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C09D C08J B08B B32B
X,P	EP 1 431 324 A2 (ROHM AND HAAS COMPANY) 23 juin 2004 (2004-06-23) * alinéas [0001], [0005] - [0014], [0044], [0055] - [0060]; revendications; exemples * -----	1-42	
A	US 5 017 237 A (SVENSSON SIGFRID) 21 mai 1991 (1991-05-21) * colonne 1, ligne 50-65; revendications; exemples * ----- -/-	1-42	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2005	Examineur Otegui Rebollo, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 04 10 5491

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	WO 02/077079 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE; ROUPPERT, FRANCK; RIVOALLAN, ANNIE;) 3 octobre 2002 (2002-10-03) * page 1, ligne 7 - page 2, ligne 3 * * page 3, ligne 23 - page 8, ligne 30 * * page 10, ligne 16 - page 17, ligne 29; revendications * -----	1-42	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 26 janvier 2005	Examineur Otegui Rebollo, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 10 5491

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

26-01-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5910535	A	08-06-1999	AUCUN	
US 5330788	A	19-07-1994	US 5453459 A	26-09-1995
US 4241141	A	23-12-1980	AUCUN	
EP 1431324	A2	23-06-2004	BR 0305944 A CA 2452181 A1 JP 2004197101 A US 2004138328 A1	14-09-2004 19-06-2004 15-07-2004 15-07-2004
US 5017237	A	21-05-1991	AT 127500 T AT 74293 T AU 615662 B2 AU 1958888 A AU 612163 B2 AU 1959288 A BR 8807569 A CA 1294182 C CA 1318988 C DE 3854432 D1 DE 3854432 T2 DE 3869778 D1 DK 637589 A EP 0366704 A1 EP 0365584 A1 FI 93221 B JP 2503927 T JP 2766653 B2 JP 2503881 T JP 2635144 B2 NO 895062 A ,B, SE 466639 B SE 8704589 A WO 8810284 A1 WO 8810156 A1 SE 462319 B SE 8904238 A US 5093485 A	15-09-1995 15-04-1992 10-10-1991 19-01-1989 04-07-1991 19-01-1989 10-04-1990 14-01-1992 15-06-1993 12-10-1995 02-05-1996 07-05-1992 13-02-1990 09-05-1990 02-05-1990 30-11-1994 15-11-1990 18-06-1998 15-11-1990 30-07-1997 15-12-1989 16-03-1992 18-12-1988 29-12-1988 29-12-1988 11-06-1990 15-12-1989 03-03-1992
WO 02077079	A1	03-10-2002	FR 2822835 A1 EP 1383826 A1 JP 2004533499 T US 2004115423 A1	04-10-2002 28-01-2004 04-11-2004 17-06-2004

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82