

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 883.188

Classif. Internat.: C08J | C08L

Mis en lecture le:

01-09-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 8 mai 1980 à 15 h 30*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite : SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.,

6-1; Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo (Japon),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

*un brevet d'invention pour : Précédé de préparation d'un corps expansé cellulaire en résine à base de chlorure de vinyle,*

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Japon le 11 mai 1979, n° 54-57917 et le 16 mai 1979, n° 54-59924

7.49.0

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 30 mai 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

300188

BEP-A-577  
B. 73 742 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposé par la société dite:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

ayant pour objet: Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire en résine à base de chlorure de vinyle

---

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées au Japon le 11 mai 1979 sous le n° 54-57917 et le 16 mai 1979 sous le n° 54-59924

B. 73.742

DP - AM

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un corps expansé ou mousse cellulaire en une résine à base de chlorure de vinyle.

Dans le passé, on préparait les corps expansés ou mousse en résines à base de chlorure de vinyle de diverses manières. Certains de ces procédés antérieurs se mettent en oeuvre de la manière décrite ci-dessous.

(1) On mélange la résine à base de chlorure de vinyle à un agent porogène dit décomposable qui est un composé capable d'engendrer des produits de décomposition gazeux par chauffage et on façonne le mélange sous chauffage de façon à provoquer l'expansion ou moussage par l'utilisation d'une machine extrudeuse ou d'une machine d'injection.

(2) On prépare un plastisol analogue à une pâte en mélangeant une résine à base de chlorure de vinyle et un plastifiant et on convertit le plastisol en mousse par entraînement mécanique d'air, ou bien on mélange le plastisol à un agent porogène décomposable, le mélange étant suivi d'un chauffage afin de provoquer l'expansion et la gélification simultanée en un corps expansé voulu.

(3) On façonne un mélange d'une résine à base de chlorure de vinyle et d'un agent porogène décomposable par calandrage ou tout autre moyen convenable, à une

température inférieure à la température de décomposition de l'agent porogène et on chauffe le corps ainsi façonné à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent porogène, de façon à réaliser l'expansion en une mousse.

(4) On remplit un moule de métal d'un mélange d'une résine à base de chlorure de vinyle et d'un agent porogène décomposable en y mélangeant éventuellement un agent porogène volatilisable, un solvant organique gonflant la résine et un agent de ramollissement et on chauffe le mélange sous pression dans le moule de métal de manière à le faire fondre et gélifier et on le prélève ensuite hors du moule de métal après refroidissement. Le corps ainsi façonné, prélevé hors du moule de métal est alors chauffé afin de provoquer sa dilatation en un corps expansé ou mousse.

Les procédés décrits ci-dessus comportent cependant leurs désavantages et leurs inconvénients respectifs. Par exemple, on ne peut pas obtenir de corps expansé rigide ou semi-rigide à forte dilatation par le premier des trois premiers procédés décrits ci-dessus. Le quatrième procédé doit nécessairement se mettre en œuvre de manière discontinue, et exige une longue durée d'obtention du corps expansé avec des étapes opératoires compliquées entraînant un accroissement du coût de la production des produits finalement réalisés à partir des corps expansés.

La présente invention a par conséquent plus particulièrement pour objet un procédé nouveau et perfectionné de préparation continue et commode d'un corps expansé cellulaire ou mousse d'une résine à base de chlorure de vinyle, qui ne comporte pas les désavantages et les inconvénients susmentionnés des procédés de la technique antérieure et, en outre, le procédé selon l'invention est fondamentalement applicable à un procédé d'extrusion-expansion.

Le procédé conforme à la présente invention se caractérise en ce que l'on chauffe une composition constituée de 100 parties en poids d'une résine à base de chlorure de vinyle, de 0,01 à 20 parties en poids d'un agent de nucléation et de 0,3 à 30 parties en poids d'une résine de conditionnement de la mousse, que l'on choisit dans le groupe formé par les résines acryliques et les résines à base de styrène, à une température qui varie de 60°C à 250°C, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, de manière à ce que la composition soit transformée en une masse au moins partiellement gélifiée, en ce que l'on introduit sous pression un agent porogène volatilisable qui est un solvant organique spécifique possédant un point d'ébullition égal ou inférieur à 90°C dans la masse ainsi au moins partiellement gélifiée, sous pression, de manière à imprégner cette masse partiellement gélifiée de l'agent porogène volatilisable, puis on provoque la gélification complète de la masse et on élimine la pression, de manière à provoquer l'expansion ou dilata-

tion de la masse gélifiée imprégnée de l'agent porogène volatilisable dans le corps expansé cellulaire ou mousse, avec refroidissement simultané.

De manière typique, on réalise commodément les étapes susmentionnées du procédé conforme à l'invention dans une machine extrudeuse classique, employée pour le façonnage d'une résine thermoplastique. Conformément à l'invention, on peut ainsi préparer des corps expansés ou mousse à forte expansion ou dilatation, possédant une structure des cellules fine et uniforme, de manière aisée et continue avec des coûts de production remarquablement faibles.

L'ingrédient principal de la composition de résine utilisée aux fins de mise en œuvre du procédé selon l'invention est une résine à base de chlorure de vinyle. La résine ne se limite pas aux résines du polychlorure de vinyle homopolymère et on peut utiliser indifféremment n'importe quels types de copolymères, de copolymères greffés et de mélanges de polymères pour autant que leur composant principal, à savoir 50 % en poids et davantage, soit constitué de chlorure de vinyle. Les monomères copolymérisables au chlorure de vinyle pour engendrer un copolymère sont illustrés par des esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, des halogénures de vinylidène, tels que le chlorure de vinylidène, l'acide acrylique et ses esters, l'acide méthacrylique et ses esters, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide maléique et son anhydride et ses esters, l'acide fumarique et ses

esters, des oléfines telles que l'éthylène et le propylène, des éthers vinyliques et analogues. On peut copolymériser le chlorure de vinyle à un ou plusieurs de ses comonomères.

Les résines à mélanger à une résine de polychlorure de vinyle pour engendrer un mélange de polymères doivent posséder une bonne compatibilité avec la résine de polychlorure de vinyle, et sont illustrées par le polychlorure de vinylidène, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, des résines ABS, des résines MBS et des polyéthylènes chlorés, comme aussi des caoutchoucs synthétiques tels que le NBR et le SBR.

Parmi les copolymères du chlorure de vinyle et des comonomères susmentionnés, les résines particulièrement préférées sont les copolymères du chlorure de vinyle et de l'acétate de vinyle, étant donné que ces résines ont un bon comportement de gélification au cours de la fabrication et que la viscosité à l'état fondu de la résine peut être ajustée avec facilité à une valeur convenable de façon à pouvoir obtenir avec cette résine un corps expansé à dilatation élevée, possédant une structure cellulaire fine et uniforme.

L'agent de nucléation qui sert de second constituant dans la composition de résine utilisée aux fins de mise en œuvre du procédé selon l'invention, sert à engendrer des noyaux pour les cellules de gaz qui naissent à travers la masse de la composition de résine gélifiée. La nécessité de l'agent de nucléation réside dans le fait qu'il peut être réparti de manière uniforme et fine

dans la masse gélifiée de la composition de résine sous la forme de fines particules solides ou sous la forme de bulles de gaz naissantes qui ne sont pas dissoutes dans la phase matrice de la composition de résine gélifiée.

Divers types de matières peuvent satisfaire l'exigence susmentionnée et peuvent par conséquent s'utiliser à titres d'agents de nucléation convenant à la mise en œuvre du procédé suivant l'invention. Une classe de produits qui conviennent comme agents de nucléation est celle formée par les matières solides, à particules finement divisées, appartenant de manière typique au groupe dit des charges inorganiques, bien qu'elle ne s'y limite pas. Comme exemples de telles charges inorganiques, on peut citer le carbonate de calcium, le talc, le sulfate de baryum, la silice pyrogénée, le bioxyde de titane, l'argile, l'oxyde d'aluminium, la bentonite, la terre à diatomées et analogues.

La seconde classe des matières qui conviennent comme agents de nucléation est celle formée par les composés capables d'engendrer des produits gazeux par chauffage. Par conséquent, on choisit les composés de cette classe parmi les agents porogènes dits décomposables, classiquement utilisés pour la fabrication de matières plastiques expansées cellulaires. Les agents de nucléation qui appartiennent à cette classe peuvent être des agents porogènes décomposables inorganiques ou organiques. Les agents porogènes décomposables inorganiques sont, de manière typique, le bicarbonate de sodium ou le bicarbonate de

potassium. On peut même utiliser des carbonates de sodium ou de potassium à titre d'agents de nucléation lorsqu'ils sont combinés à un composé acide approprié, tel que l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide oxalique et analogues, comme aussi l'acide borique.

Comme agents porogènes décomposables organiques qui conviennent à titre d'agents de nucléation, on peut citer, à titre purement illustratif, des composés azofiques, tels que l'azodicarbonamide, l'azobisisobutyronitrile, le diazoamino benzène, le diéthylazo dicarboxylate, le diisopropylazo dicarboxylate et analogues, des agents porogènes appartenant à la classe des composés nitroso, comme la N,N'-dinitroso pentaméthylénététramine, le N,N'-diméthyl-N,N'-dinitroso téraphthalamide et analogues et des agents porogènes appartenant à la classe des composés du type sulfonylhydrazide, tels que le benzène sulfonylhydrazide, le toluène sulfonylhydrazide, le 4,4'-oxybis(benzène sulfonylhydrazide), la 3,3'-disulfonehydrazide phénylsulfone, la toluène disulfonylhydrazone, le thio-bis(benzène sulfonylhydrazide), le toluène sulfonylazide, le toluène sulfonyl semi-carbazide et analogues.

Dans le cas où c'est une matière pulvérulente, l'agent de nucléation est avantageusement une poudre finement divisée possédant un diamètre moyen des particules n'excédant pas  $30 \mu$ , ou, de préférence, n'excédant pas  $10 \mu$ . Ceci, parce qu'un agent de nucléation possédant un diamètre des particules supérieur à  $30 \mu$  ne peut pas donner la fluidité suffisante à la composition de

résine soumise au façonnage, ce qui entraîne un brillant surfacique inférieur et un aspect de striage en même temps qu'une moins bonne uniformité de la structure de la mousse cellulaire. Lorsque l'agent de nucléation est un composé du type agent porogène décomposable, il est souhaitable qu'il possède une température de décomposition inférieure à la température de façonnage de la résine à base de chlorure de vinyle dans la composition de résine.

La quantité d'agent de nucléation dans la composition de résine doit être d'au moins 0,01 partie en poids par 100 parties en poids de la résine à base de chlorure de vinyle. Ceci naturellement parce que de plus faibles quantités de l'agent de nucléation que celle indiquée ci-dessus ne peuvent pas engendrer de corps expansés à structure cellulaire fine et uniforme. La limite supérieure de la quantité d'agent expansé diffère grandement suivant le type d'agent de nucléation. Par exemple, on peut utiliser l'agent de nucléation du type charge inorganique en une quantité de 20 parties en poids et davantage par 100 parties en poids de la résine à base de chlorure de vinyle. Plus particulièrement, on peut utiliser de bien plus grandes quantités, à savoir 40 à 50 parties en poids d'une charge inorganique, par 100 parties en poids de la résine, lorsque certaines propriétés spécifiques, par exemple un caractère ignifuge, sont souhaitées dans le produit cellulaire expansé ainsi obtenu, bien que l'on n'obtienne aucun effet supplémentaire comme agent de nucléation par l'emploi de plus de 20 parties

en poids d'une telle charge inorganique.

D'autre part, la quantité d'agent de nucléation du type agent porogène décomposable doit être limitée de manière à ne pas excéder 5 parties en poids par 100 parties en poids de la résine, étant donné que de plus importantes quantités de l'agent de nucléation d'un tel type conduisent à des volumes excessifs des produits de décomposition gazeux qui en résultent, entraînant une structure cellulaire grossière et inégale des corps expansés obtenus.

La résine de conditionnement de la mousse formant le troisième constituant de la composition de résine utilisée pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention, est essentielle pour l'accélération de la gélification de la résine à base de chlorure de vinyle et pour l'élévation ou l'ajustement de la viscosité à l'état fondu de la résine jusqu'à un niveau optimal. Par l'addition de cette résine de conditionnement de la mousse, on peut efficacement prévenir la coalescence des cellules de la mousse ou la contraction de la structure cellulaire une fois cette dernière formée, par l'élévation de la ténacité cohésive de la masse fondu de résine, si bien que les gaz produits à partir de l'agent porogène sont aisément retenus dans la résine fondu et sont empêchés de s'échapper de la résine, de manière à engendrer un corps convenablement expansé à haut degré de dilatation. Cette résine de conditionnement de la mousse fait preuve de remarquables effets de potentialisation lorsqu'on

l'utilise en combinaison avec l'agent de nucléation susmentionné, de façon à engendrer un corps expansé à degré de dilatation élevé, possédant une structure cellulaire fine et uniforme et un excellent aspect.

La résine de conditionnement de la mousse conventionnelle est choisie dans le groupe formé par les résines acryliques et les résines à base de styrène telles qu'elles seront décrites plus en détail dans la suite du présent mémoire. En tous cas, la résine de conditionnement de la mousse doit être capable d'accélérer une gélification uniforme de la résine à base de chlorure de vinyle, d'accroître adéquatement la viscosité à l'état fondu de la résine, de conférer une élasticité caoutchouteuse à la composition de résine et d'améliorer la ténacité cohésive de la résine à base de chlorure de vinyle fondue à une température élevée. Ces exigences sont satisfaites par l'emploi d'une résine acrylique ou d'une résine à base de styrène possédant une viscosité réduite d'au moins 3,0 dl/g ou, de préférence, d'au moins 5,0 dl/g, comme on la mesure à 25°C, dans une solution chloroformique d'une concentration de 0,1 g/100 ml, avec un degré de polymérisation suffisamment important et possédant une bonne compatibilité avec la résine à base de chlorure de vinyle.

La résine acrylique qui convient comme résine de conditionnement de la mousse est un polyméthacrylate de méthyle ou un copolymère dont le constituant principal, à savoir au moins 40 % en poids, est du méthacrylate de

méthyle copolymérisé à un ou plusieurs comonomères copolymérisables au méthacrylate de méthyle. Les comonomères sont illustrés par le styrène, l'acrylonitrile, les esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, et analogues et l'acide méthacrylique et ses esters autres que le méthacrylate de méthyle, tels que le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et analogues.

La résine acrylique à titre de résine de conditionnement de la mousse, peut être n'importe laquelle des résines disponibles dans le commerce, mais il est recommandable d'utiliser une résine préparée par polymérisation à l'émulsion. Lorsque la composition de résine introduite dans une machine extrudeuse contient une résine polymérisée en émulsion, la souplesse ou douceur de l'alimentation s'en trouve améliorée et il ne se produit aucun blocage de l'entrée d'alimentation; si bien qu'une alimentation stable de la composition de résine est garantie et que la pression, le couple et la vitesse d'extrusion de la machine extrudeuse peuvent demeurer constante de manière à engendrer un produit expansé de qualité uniforme.

La résine à base de styrène utilisée à titre d'autre type de résine de conditionnement de la mousse, peut être un polystyrène, mais il est souhaitable que ce soit

un copolymère dont le composant principal, à savoir de 60 à 95 % en poids, soit constitué de styrène copolymérisé à de l'acrylonitrile et/ou un monomère copolymérisable avec ces monomères. Les copolymères du styrène et de l'acrylonitrile sont tout particulièrement avantageux.

Le monomère susmentionné, copolymérisable avec le styrène ou l'acrylonitrile, est illustré par les esters de l'acide acrylique, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, et analogues, les esters de l'acide méthacrylique, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et analogues, l'acide maléique et l'acide fumarique et leurs esters et l'anhydride maléique.

La résine à base de styrène utilisée à titre de résine de conditionnement de la mousse peut être l'une des résines disponibles dans le commerce, mais il est recommandable d'utiliser une résine à base de styrène préparée par polymérisation ou émulsion en vue d'obtenir un degré relativement élevé de polymérisation de la résine et une bonne dispersibilité de cette résine dans la résine à base de chlorure de vinyle.

Il faut noter que l'on obtient les meilleurs résultats en mélangeant la résine à base de chlorure de vinyle possédant un degré de polymérisation élevé à une résine acrylique ou une résine à base de styrène possédant un degré tout aussi élevé de polymérisation.

La quantité de la résine de conditionnement de la mousse dans la composition de résine utilisée aux fins de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention varie de 0,5 à 30 parties en poids, ou, de préférence, de 3 à 20 parties en poids, par 100 parties en poids de la résine à base de chlorure de vinyle qui constitue le composant principal de la composition de résine. Ceci parce qu'une quantité de la résine de conditionnement de la mousse plus faible que celle indiquée ci-dessus ne peut naturellement pas engendrer les effets souhaités susmentionnés, bien que l'on ne puisse pas obtenir d'améliorations supplémentaires particulières par l'emploi de la résine en une quantité supérieure aux limites précitées et, qu'au contraire, on obtient, dans ce cas, certains effets nuisibles, comme une diminution du caractère ignifuge que possèdent de manière inhérente les polymères à base de chlorure de vinyle.

Dans la composition de résine utilisée pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il est souhaitable que la composition de résine soit mélangée à un adjuvant de décomposition lorsque l'agent de nucléation est un composé appartenant à la classe des agents porogènes décomposables, afin d'ajuster la température de décomposition de l'agent porogène, de manière que les produits de décomposition gazeux soient formés à une température inférieure à la température de fabrication de la résine à base de chlorure de vinyle. A titre d'adjuvant de décomposition approprié, on peut citer l'acide

oxalique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'urée, et un savon métallique, tel qu'un savon à base de zinc ou de cuivre.

Il est facultatif que la composition de résine utilisée aux fins de mise en œuvre du procédé suivant l'invention soit mélangée à des ingrédients servant d'additifs classiques, selon les besoins, comme des stabilisants, des lubrifiants, des plastifiants, des modificateurs, des agents ignifugeants, des agents de conditionnement de la mousse autres que les résines de conditionnement de la mousse décrites plus haut, des agents d'absorption des rayons ultraviolets, des anti-oxygènes, des agents antistatiques, des pigments et des colorants.

L'étape finale du procédé selon l'invention consiste à mélanger les composants décrits plus haut, c'est-à-dire la résine à base de chlorure de vinyle, l'agent de nucléation, la résine de conditionnement de la mousse et les autres ingrédients facultatifs, de manière à en obtenir une composition de résine uniforme. On soumet ensuite la composition de résine ainsi obtenue à un chauffage sous pression pour la transformer en une masse au moins partiellement gélifiée. On entreprend commodément cette étape dans une machine extrudeuse que l'on alimente de manière continue en composition de résine. La température à laquelle la gélification de la composition de résine se produit varie, de préférence, de 60 à 250°C, bien que la température optimale dépende de la

composition de la résine et de l'agent porogène volatilisable introduit sous pression au cours de l'étape suivante. De n'importe quelle manière, on ne peut pas gélifier la composition de résine à une température inférieure à 60°C, même avec une force de cisaillement plus puissante que l'on ferait subir à la composition de résine, tandis qu'une température supérieure à 250°C est indésirable en raison de la décomposition thermique de la résine. La pression de la composition de résine au cours de cette étape n'est pas particulièrement critique mais elle est, de préférence, supérieure à la pression atmosphérique. Ces conditions de température et de pression sont aisément satisfaites dans une machine extrudeuse classiquement utilisée pour la fabrication de divers types de résines thermoplastiques.

Lorsque la composition de résine a été convertie en une masse au moins partiellement gélifiée dans les conditions susmentionnées de température et de pression, avantageusement sous l'effet d'une force de cisaillement, par exemple dans une machine extrudeuse, on introduit sous pression un agent porogène volatilisable tel que spécifié plus haut, dans la composition de résine ainsi au moins partiellement gélifiée, afin que cet agent porogène soit absorbé par la résine et l'imprègne. Il faut noter dans ce cas que la composition de résine n'a pas été complètement gélifiée, mais qu'elle se trouve en voie de l'être, laissant subsister des quantités considérables de particules de résine non gélifiée afin de garantir une

absorption rapide et aisée de l'agent porogène volatilisable dans la masse de la résine.

L'agent porogène volatilisable utilisé à cet effet est, de préférence, un hydrocarbure aliphatique ou un hydrocarbure aliphatique halogéné possédant un point d'ébullition de 90°C ou moins à la pression atmosphérique. Comme exemples d'hydrocarbures aliphatiques appropriés, on peut citer le propane, le butane, l'isobutane, le pentane, le néopentane, le n-hexane, l'iso-hexane, le n-heptane et analogues et, comme exemples d'hydrocarbures aliphatiques halogénés qui conviennent aux fins de la présente invention, on peut citer le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le chlorure d'éthyle, le chlorure d'éthylidène, le trichloréthylène, le 1,2-dichloréthane, le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le bromotrifluorométhane, le tétrafluorométhane, le dichlorofluorométhane, le chlorotrifluorométhane, le bromotrifluoréthane, le trifluorométhane, le trichlorotrifluoréthane, le dichlorotétrafluoréthane, le dibromotétrafluoréthane, le chloropentafluoréthane, l'hexafluoréthane, le chlorodifluoréthane, le difluoréthane et analogues. Ces agents porogènes volatilisables peuvent s'utiliser sous forme d'une combinaison de deux composés ou plus de ce type, suivant les besoins.

Le point d'ébullition de l'agent porogène volatilisable n'excède pas 90°C ou, de préférence, n'excède pas 70°C, étant donné que l'emploi d'un agent porogène vola-

tilisable possédant un point d'ébullition supérieur à 90°C conduit à un retrait ou contraction notable du corps expansé, comme aussi à une moindre uniformité de la structure cellulaire du corps expansé.

La quantité de l'agent porogène volatilisable à introduire sous pression et à faire absorber dans la composition de résine à l'état au moins partiellement gélifié sous pression, varie de 1 à 30 parties en poids par 100 parties en poids de la résine à base de chlorure de vinyle, bien que la quantité en question soit déterminée en tenant compte du rapport souhaité d'expansion des produits finalement réalisés à partir du corps expansé.

Comme on l'a mentionné précédemment, la manière la plus commode de mettre le procédé conforme à la présente invention en œuvre, consiste à utiliser une machine extrudeuse dans laquelle la composition de résine est continuellement fournie et convertie en une masse gélifiée par chauffage sous pression dans la machine extrudeuse et l'agent porogène volatilisable décrit plus haut est mis sous pression dans le cylindre de la machine extrudeuse, à mi-chemin de ce dernier, à l'endroit où la composition de résine se trouve à l'état partiellement gélifié à chaud et sous pression.

Comme on l'a mentionné précédemment, l'introduction sous pression de l'agent porogène volatilisable doit avantageusement s'effectuer au stade où la composition de résine se trouve à l'état partiellement gélifié, afin de garantir une absorption rapide et facile de l'agent porogène dans la masse de la résine. Il est cependant

essentiel que la composition de résine qui a été imprégnée de l'agent porogène volatilisable soit amassée jusqu'à l'état complètement gélifié de façon à engendrer une masse uniformément gélifiée par chauffage et malaxage poursuivis, avant de la mettre sous une pression réduite en vue de réaliser l'expansion en un corps expansé cellulaire possédant une structure à cellules uniformes et fines.

Les conditions optimales pour le moussage par extrusion par l'utilisation d'une machine extrudeuse sont déterminées en fonction de la composition de résine et de l'agent porogène volatilisable, comme aussi du taux voulu d'expansion des produits expansés finis. De manière générale, on chauffe la composition de résine et on la malaxe dans le cylindre de la machine extrudeuse sous pression, à une température qui suffit à réaliser la gélification de la composition de résine et on introduit l'agent porogène volatilisable sous pression et on l'absorbe dans la composition de résine en train de se gélifier, à travers une entrée spécialement conçue à cet effet, à mi-chemin du cylindre dans lequel la composition de résine se déplace. La composition de résine ainsi imprégnée de l'agent porogène volatilisable est davantage chauffée et malaxée de manière à obtenir sa gélification complète lorsqu'elle se déplace dans le cylindre vers la sortie de la filière. Par conséquent, le réglage de la répartition des températures tout au long du cylindre de la machine extrudeuse est extrêmement important.

Au surplus, il est souhaitable que la température de la composition de résine qui sort par l'extrémité de la filière ne soit pas élevée à l'excès, en refroidissant uniformément le produit jusqu'à une température appropriée, afin d'obtenir l'uniformité et la finesse souhaitées de la structure cellulaire du corps expansé produit. La température préférable de la composition de résine soumise à l'extrusion est déterminée en rapport avec la température de flexion et la température de gélification apparente de la composition de résine, telles que définies dans la suite du présent mémoire. Ainsi, une température d'extrusion appropriée de la composition de résine est d'au moins 30°C et, plus avantageusement, d'au moins 40°C supérieure à la température de flexion, mais n'excède pas la température de gélification apparente ou est, de préférence, d'au moins 15°C inférieure à la température de gélification apparente de la composition de résine.

La composition de résine imprégnée de l'agent porogène volatilisable, amenée en gélification complète et refroidie jusqu'à la température d'extrusion appropriée susmentionnée, est ensuite extrudée par la matrice possédant l'ouverture de forme souhaitée, sous pression, dans une zone à pression réduite, de préférence, à la pression atmosphérique, où la composition de résine est expansée par les gaz engendrés par l'agent porogène en un corps expansé cellulaire, avec refroidissement simultané.

Les définitions des températures de flexion et de gélification apparente susmentionnées sont indiquées ci-dessous.

Température de flexion : la détermination de cette température a été réalisée avec la composition de résine, mais à l'exclusion des agents porogènes, selon les normes JIS K 6745, par l'emploi d'un appareil d'essai Clash-Berg pour la température de flexion et c'est la température à laquelle le module de cisaillement G était égal à  $3,17 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$  qui a été prise comme température de flexion.

Température de gélification apparente : la détermination de cette température a été réalisée en se servant d'un rhéomètre classique et on a défini la température de gélification apparente comme étant la température à laquelle, lorsque 2 g de la composition de résine, à l'exclusion des agents porogènes, sont chauffés dans un cylindre avec une vitesse d'élévation de la température de  $3^\circ\text{C}/\text{minute}$ , sous une charge de  $150 \text{ kg/cm}^2$  avec un piston, la vitesse de sortie de la composition de résine ramollie ou fondu à travers un ajutage d'un diamètre interne de 1 mm et d'une longueur de 10 mm, prévu au fond du cylindre, est égale à  $2 \text{ mm}^3/\text{seconde}$ .

Lorsque la température de la composition de résine soumise à l'extrusion, après avoir été imprégnée d'un agent porogène volatilisable, est trop élevée, des phénomènes indésirables se manifestent, comme un échappement de gaz de mousse brisées, une contraction du corps expansé avant solidification par refroidissement et agrandissement des cellules, résultant d'un produit expansé possédant une structure à cellules ouvertes avec des mousse partiellement coalescentes et moins uniformes. D'autre part,

une température indûment faible de la composition de résine soumise à l'extrusion à la sortie de la filière se traduit par une viscosité accrue de la composition de résine et une pression insuffisante des gaz engendrés à partir de l'agent porogène, si bien que l'on n'obtient que difficilement un corps expansé à dilatation élevée. Par conséquent, la température de la composition de résine soumise à l'extrusion est très critique et il est souhaitable que la composition de résine uniformément imprégnée de l'agent porogène volatilisable soit refroidie jusqu'à une température convenable avant de l'extruder par la filière de la machine extrudeuse pour l'expanser en une mousse.

Le procédé conforme à la présente invention est si efficace que l'on obtient une longueur continue de produit expansé sous forme de dalle, de feuille, de barre, de tube et analogues, possédant une structure cellulaire fin et très uniforme, grâce à l'emploi d'une filière qui possède une ouverture correspondante, montée sur une machine extrudeuse.

On donnera ci-dessous quelques exemples qui illustrent le procédé conforme à la présente invention plus en détail, sans pour autant en limiter la portée d'une manière quelconque.

Exemple 1.

(Expériences No. 1 à 13).

La machine extrudeuse utilisée pour la mise en œuvre de cet exemple comportait cinq sections d'alimentation en résine, de compression, de mesure, de réduction de

pression et de mélange et possédait un diamètre de la vis de 40 mm avec un rapport longueur/diamètre de 30. Une ouverture est prévue dans le cylindre de la section de réduction de pression pour permettre l'injection de l'agent porogène volatilisable par l'utilisation d'une pompe à piston du type tandem.

On a préparé les compositions de résine en mélangeant dans un super malaxeur pour chaque fois 100 parties en poids d'une résine de polychlorure de vinyle ou d'une résine copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle telle qu'indiquée dans le Tableau 1 qui suit, 2 parties en poids d'un agent stabilisant contenant de l'étain 1 partie en poids de stéarate de calcium à titre de lubrifiant et d'agents de nucléation du type charge inorganique et/ou du type agent porogène décomposable et une résine acrylique de la nature et en les quantités décrites ci-dessous et indiquées dans le Tableau 1.

#### Agents de nucléation

Talc : un produit de la société Tsuchiya Kaolin Co., Japon, possédant un diamètre moyen des particules de 1 à 3  $\mu$ .

Hakuenka : poudre de carbonate de calcium, un produit de la société Shiraishi Calcium Co., Japon, possédant un diamètre moyen des particules de 0,02 à 0,03  $\mu$ .

Orben : un silicate d'aluminium hydraté colloidal, produit par la société Shiraishi Calcium Co., possédant un diamètre moyen des particules d'environ 0,5  $\mu$ .

Celmic 133 : un composé du type azodicarbonamide produit par la société Sankyo Kasei, Co., Japon, se décomposant à 130-180°C.

PTS : 4-toluène-sulfonylhydrazide se décomposant à 110°C.

AIBN : azobisisobutyronitrile se décomposant à 100 - 115°C.

SHC : bicarbonate de sodium se décomposant à 60-150°C.

#### Résine acrylique

E-1 : une résine copolymère composée de 90 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 10 % en poids d'acrylate d'éthyle, possédant une viscosité réduite de 10 dl/g, telle que mesurée dans une solution chloroformique à 25°C.

Les conditions opératoires de la machine extrudeuse étaient les suivantes:

Température dans la section d'alimentation en résine	80 à 120°C
Température dans la section compression	100 à 170°C
Température dans la section de mesure	150 à 190°C
Température dans la section de réduction de pression	idem
Température dans la section de mélange	130 à 150°C
Température dans la filière d'extrusion	120 à 130°C
Rotation de la vis	20 à 30 t.p

Lorsque la composition de résine fournie à la machine extrudeuse eut atteint la section de réduction de pression, ayant été partiellement gélifiée, on a injecté un agent porogène volatilisable qui était un mélange pondéral 50:50 de butane et de trichlorofluorométhane,

à travers l'ouverture dans le cylindre par l'emploi d'une pompe à piston , en un débit tel que la quantité de l'agent porogène volatilisable dans la composition de résine atteignit 10 % en poids sur base de la composition de résine.

La composition de résine ainsi imprégnée de l'agent porogène volatilisable a été extrudée, après refroidissement, jusqu'à environ 110 - 160°C , à travers la matrice en vue de subir une expansion à la pression atmosphérique et on l'a ensuite refroidie. On a visuellement examiné les mousses ou corps expansés ainsi obtenus quant à ce qui concernait l'état de la structure cellulaire et on en a déterminé la densité apparente, les résultats obtenus apparaissant dans le Tableau 1. Dans le Tableau, on donne également une appréciation de l'état de la structure cellulaire selon les critères A, B et C qui ont les significations respectives suivantes :

A : structure cellulaire fine et uniforme avec excellent aspect, le diamètre des cellules étant de 500  $\mu$  ou moins;

B : moindre finesse et moindre uniformité de la structure cellulaire, le diamètre des cellules variant de 500 à 1000  $\mu$ ;

C : structure cellulaire grossière avec médiocre uniformité, le diamètre des cellules excédant 1000  $\mu$ .

Tableau 1-1

Expérience No.	1	2	3	4	5	6	7
Résine de chlo- rure de chlo- rure de vinylique	Teneur en acétate de vinyle, % en poids	5	5	0	0	6	6
	Degré moyen de polymérisation	800	800	710	710	1030	1030
Agent de nucléation (parties en poids)	Charge inorganique	Talc (1,0)	Néant	Néant SHC (0,03)	Talc SHC (0,5)	Orben (5) SHC (0,5)	Hakuenka (20) AIBN (0,5)
	Agent porogène décomposable	Néant (1,0)	Celmic 133	PTS (0,5)	(5)	(2)	
Résine de conditionnement de la mousse E-1, parties en poids	8	8	10	10	10	10	10
Densité apparente du corps expansé, g/cm <sup>3</sup>	0,057	0,050	0,060	0,061	0,058	0,056	0,060
Structure des cellules	A	A	A	A	A	A	A

Tableau 1-2

	8	9	10	11	12	13
0	0	0	6	6	6	6
710	710	710	1030	1030	1030	1030
Talc (1,0)	Néant	Néant	Talc (1,0)	Talc (25)	Talc (0,005)	
Néant	Célimic 133 (1,0)	Néant	Célimic 133 (7)	Néant	Néant	Néant
0	0	10	0	0,3	3	
0,45	0,40	0,38	0,41	0,38	0,19	
C	C	C	C	B	C	

Exemple 2

(Expériences No. 14 à 23)

On a préparé des compositions de résine, chacune en mélangeant uniformément dans un super-malaxeur 100 parties en poids d'une résine copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle possédant un degré de polymérisation moyen de 830 où la teneur en acétate de vinyle était de 5 % en poids, 2 parties en poids d'un agent de stabilisation contenant de l'étain, 1 partie en poids de stéarate de calcium et d'agents de nucléation, c'est-à-dire du talc et/ou du Celmic 133, et une résine acrylique en les quantités indiquées dans le Tableau 2 qui suit. La machine extrudeuse et les conditions de l'expansion-extrusion étaient les mêmes que celles décrites à l'exemple 1, le type et la quantité d'agent porogène volatilisable dont on avait imprégné la résine étant tels que représentés dans le Tableau 2. La résine acrylique appelée E-1 était la même que celle mise en œuvre à l'exemple 1 et la résine acrylique appelée K-125 dans le Tableau 2 était une résine à base de polyméthacrylate de méthyle possédant une viscosité réduite de 4,5 dl/g, telle que mesurée dans une solution chloroformique à 25°C, et était un produit de la société Rohm & Haas Co., et est disponible dans le commerce sous la marque de fabrique Polaroid K-125. Les abréviations pour les agents porogènes volatilisables apparaissant dans le Tableau 2 ont les significations qui suivent :

TCFM : trichlorofluorométhane bouillant à 23,7°C

TCFE : tétrachlorodifluoréthane bouillant à 92,8°C

ISO : isooctane bouillant à 99°C

DCFE : dichlorotétrfluoréthane bouillant à 3,6°C .

Les densités apparentes des corps expansés ainsi obtenus sont également présentées dans le Tableau 2.

En particulier, les corps expansés obtenus au cours de la mise en oeuvre des expériences Nos . 21 à 23 ont manifesté une contraction notable immédiatement après leur sortie de la machine extrudeuse, probablement en raison du fait de la composition inappropriée des compositions de résine.

Tableau 2

Expérience No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Talc pris, parties en poids	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
Celmic 133, parties en poids	0	0	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5
Résine acrylique (parties en poids)	E-1 (8)	K 125 (8)	K 125 (8)	K 125 (8)	E-1 (8)	E-1 (8)	E-1 (8)	Néant (8)	K 125 (8)	Néant
Agent porogène volatile (parties en poids)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (7,0)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (7,0)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (9,0)	CH <sub>3</sub> Cl (10,0)	TCFM (15,0)	TCFM (10)	DCFE (15,0)	DCFE (10)	TCFE (10)	ISO (20)
Densité apparente du corps expansé, g/cm <sup>3</sup>	0,068	0,070	0,094	0,069	0,059	0,054	0,061	0,081	0,078	0,075

Exemple 3

(Expériences Nos. 24 à 35)

Au cours de ces expériences, on a utilisé deux machines extrudeuses combinées en tandem. La première machine extrudeuse possédait un diamètre de 50 mm et un rapport longueur/diamètre de 30 et le cylindre était pourvu d'une ouverture destinée à l'injection de l'agent porogène volatilisable en une position espacée de 75 cm de la trémie, à travers laquelle on pouvait injecter sous pression l'agent porogène volatilisable dans le cylindre par l'emploi d'une pompe à piston du type tandem. On a raccordé une seconde machine extrudeuse possédant un diamètre de 65 mm avec un rapport longueur/diamètre de 30 à l'ajutage d'extrusion de la première machine extrudeuse et on a équipé la seconde machine extrudeuse d'une filière ayant une ouverture de 8 x 400 mm en vue du façonnage d'une dalle ou plaque.

La répartition des températures dans le cylindre de la première machine extrudeuse était, de la position proche de la trémie à la position éloignée de la trémie, comme suit :  $C_1 = 90^\circ\text{C}$  ,  $C_2 = 130^\circ\text{C}$  et  $C_3 = 180^\circ\text{C}$ . La répartition des températures du cylindre  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  , de la position proche de la trémie à la position éloignée de la trémie dans la seconde machine extrudeuse et la température de la filière d'extrusion  $D_1$  étaient telles que présentées dans le Tableau 3.

On a préparé des compositions de résine , chacune en mélangeant dans un super-malaxeur 100 parties en poids d'une résine copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle possédant un degré moyen de polymérisation

de 760, dans lequel la teneur en acétate de vinyle était de 5,8 % en poids, 2 parties en poids d'un agent de stabilisation contenant de l'étain, 1 partie en poids de stéarate de calcium, 1 partie en poids de talc servant d'agent de nucléation, 0,5 partie en poids de Celmic 133 (voir exemple 1) servant d'agent porogène décomposable et l'une ou l'autre des résines acryliques E-2 à E-7 telles que décrites ci-dessous, en la quantité présentée dans le Tableau 3.

E-2 : une résine copolymère composée de 80 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 20 % en poids d'acrylate d'éthyle, possédant une viscosité réduite de 2,0 dl /g , telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

E-3 : une résine copolymère composée de 90 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 10 % en poids d'acrylate d'éthyle , possédant une viscosité réduite de 3,0 dl/g , telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

E-4 : une résine copolymère composée de 90 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 10 % en poids d'acrylate d'éthyle, possédant une viscosité réduite de 7,0 dl/g , telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

E-5 : une résine copolymère composée de 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 5 % en poids d'acrylate d'éthyle, possédant une viscosité réduite de 15,3 dl/g , telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

E-6 : une résine copolymère composée de 95 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 5 % en poids d'acrylate de butyle, possédant une viscosité réduite de 10,7 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

E-7 : une résine copolymère composée de 85 % en poids de méthacrylate de méthyle, 5 % en poids d'acrylate de butyle et 10 % en poids de méthacrylate de butyle, possédant une viscosité réduite de 11,0 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

On a continuellement introduit la composition de résine ainsi préparée, dans la machine extrudeuse, et on a introduit un agent porogène volatilisable, constitué d'un mélange 50:50 en poids de butane et de trichlorofluorométhane, sous pression, dans le cylindre, à travers l'ouverture, par l'emploi d'une pompe à piston, avec un débit tel que la quantité de l'agent porogène volatilisable imprégné dans la composition de résine fût de 10 % en poids.

On a examiné les corps expansés cellulaires obtenus de la manière décrite ci-dessus par expansion-extrusion en ce qui concernait la densité apparente en  $\text{g/cm}^3$ , l'état de la structure cellulaire suivant les mêmes critères que ceux décrits à l'exemple 1, la résistance à la compression en  $\text{kg/cm}^2$ , telle que mesurée selon le procédé d'essai spécifié dans les normes ASTM D-1621 et la résistance à la flexion en  $\text{kg/cm}^2$ , telle que mesurée selon le procédé d'essai spécifié dans la norme ISO-R-1209, de façon à obtenir les résultats représentés dans le Tableau 3 ci-dessous. Le Tableau 3 donne également les valeurs de la

température de flexion  $T_f$  en °C et la température de gélification apparente  $TQ = 2$  en °C.

Les corps expansés préparés dans les expériences Nos. 32 à 34 ont fait preuve d'une contraction notable immédiatement après leur extrusion, en raison d'un degré poussé d'affaissement des mousses. L'extrusion au cours de l'expérience No. 35 a été effectuée avec une pression et un couple remarquablement importants dans la machine extrudeuse, en comparaison des valeurs utilisées dans les autres expériences.

Ainsi qu'il ressort des résultats représentés dans le Tableau 3, la quantité de la résine de conditionnement de la mousse pouvait être diminuée lorsque la résine était une résine acrylique à poids moléculaire élevé, possédant une importante viscosité réduite, en même temps que les autres avantages d'une rétention de gaz améliorée, d'une stabilisation des cellules de la mousse et d'une contraction diminuée des mousses extrudées, alors qu'une résine acrylique d'un poids moléculaire plus faible ou qu'une quantité insuffisante de résine acrylique ajoutée entraîne un notable affaissement des mousses, une importante contraction des mousses extrudées et un grossissement de la structure cellulaire.

De façon analogique, une température excessivement élevée de la composition de résine sortant de la filière était désavantageusement due à la stabilisation insuffisante de la structure cellulaire et à la contraction accrue des mousses extrudées en raison du notable affaissement des mousses, tandis qu'une température de la composition de résine inférieure aux limites inférieures susmentionnées

se traduit par un degré d'expansion insuffisant, en même temps que par un couple notablement accru de la machine extrudeuse, et par une pression d'extrusion excessivement élevée, entraînant des difficultés de fonctionnement de la machine extrudeuse.

Tableau 3

Expérience No.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Résine de conditionnement de la mousse (parties en poids)	E-3 (10)	E-4 (8)	E-5 (6)	E-6 (3)	E-7 (5)	E-7 (25)	E-6 (8)	E-3 (8)	E-3 (5)	E-2 (5)	E-3 (5)	E-3 (5)
Repartition des températures °C	T <sub>1</sub> 150	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130	T <sub>1</sub> 130	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130	T <sub>1</sub> 130	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130	T <sub>1</sub> 130	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130
D <sub>1</sub>	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Densité apparente g/cm <sup>3</sup>	0,068	0,057	0,056	0,055	0,057	0,060	0,050	0,076	0,119	0,24	0,15	0,56
Propriétés du corps	Structure des cellules	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
ex-panné	Résistance à la compression ligné	5,0	3,7	3,7	3,3	3,8	4,8	3,3	5,4	14,0	23,0	10,0
	Résistance à la flexion	11,1	8,3	8,0	7,8	8,0	10,4	7,8	13,6	31,4	36,5	28,4
	kg/cm <sup>2</sup>											
Temp de la composition de la résine à la sortie de la filière °C	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	Ca. 125-135	105-	125-	125-	160-90-
Température de flexion °C	66	66	67	66	66	68	67	66	67	67	66	66
Temp. de séchage apparente, T <sub>Q</sub> °C	169	170	174	170	170	174	170	169	168	171	169	169

Exemple 4

(Expériences Nos. 36 à 47)

La machine extrudeuse utilisée pour procéder à l'expansion-extrusion et les conditions de fonctionnement de la machine étaient les mêmes que celles décrites à l'exemple 1.

On a préparé des compositions de résine, chacune en mélangeant 100 parties en poids d'une résine de chlorure de polyvinyle ou une résine copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, telle qu'indiquée dans le Tableau 4 ci-dessous, avec un agent de nucléation ou une combinaison d'agents de nucléation d'un type similaire à celui décrit à l'exemple 1, en les quantités indiquées dans le Tableau 4 et une résine à base de styrène S-1 qui était un copolymère composé de 70 % en poids de styrène et de 30 % en poids d'acrylonitrile, possédant une viscosité réduite de 12 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C, en la quantité présentée dans le Tableau 4.

L'agent porogène volatilisable injecté dans le cylindre de la machine extrudeuse était le même mélange que celui décrit à l'exemple 1 et la quantité d'imprégnation était également de 10 % en poids sur base de la composition de résine.

La température de flexion  $T_f$  et la température de gélification apparente  $T_{Q=2}$  des compositions de résine, la température de la filière d'extrusion  $D_1$  et la densité apparente et l'état de la structure cellulaire des corps expansés produits, figurent dans le Tableau 4. Dans

les expériences Nos. 45 et 46, les corps expansés ont fait preuve d'un affaissement notable des mousses immédiatement après leur sortie de l'orifice de la filière.

Tableau 4

Expérience No.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Résine teneur en acrylate de chlorure de vinyle, % en poids	5,5	5,5	0	0	6,0	6,0	0	0	0	6,0	6,0	6,0
Degré de polymérisation moyen de vinyle	850	850	710	710	1030	1030	710	710	710	1030	1030	1030
Agent de charge inorganique nucléaire	Talc (2,0)	Talc (1,0)	Talc (0,03)	Talc (0,5)	Orben (5)	Hakuenka (20)	Talc (2,0)	Néant	-	Talc (1,0)	Talc (25)	Talc (0,005)
Résine de conditionnement (parties en poids)	Agent porogène décomposable	Néant	Cemulc 133 (11,0)	SIC (4,0)	Cemulc 133 (1,5)	AIBN (5)	PTS (0,3)	-	Celmic 133 (1,0)	-	Celmic 133 (7,0)	-
Résine de conditionnement de la mousse S-1, parties en poids	5,0	5,0	8,0	8,0	6,0	6,0	0	0	5,0	0	0,3	3,0
Densité apparente du corps expansé, g/cm <sup>3</sup>	0,054	0,050	0,058	0,057	0,055	0,060	0,45	0,40	0,39	0,41	0,39	0,18
Structure des cellules	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	B	C
Température à la sortie de la filière	138 °C	138	150	150	156	157	150	150	150	155	157	155
Température de flexion °C	67	67	69	69	73	75	68	68	69	72	75	72
Température de gélification apparente °C	172	172	185	185	195	197	184	185	194	197	194	

Exemple 5

( Expériences Nos. 48 à 57)

On a préparé des compositions de résine, chacune en mélangeant 100 parties en poids de la même résine copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle que celle utilisée à l'exemple 2, 2 parties en poids d'un agent de stabilisation contenant de l'étain, 1 partie en poids de stéarate de calcium, de talc et/ou de Celmic 133 servant d'agent de nucléation, en les quantités présentées dans le Tableau 5 ci-dessous et la résine à base de styrène S-1 en la quantité également indiquée dans le Tableau 5.

Les conditions d'expansion avec la machine extrudeuse étaient les mêmes que celles décrites à l'exemple 2 et le type d'agent porogène volatilisable était également identique à celui de l'exemple 2, les abréviations concernant les agents porogènes volatilisables étant les mêmes que celles présentées dans le Tableau 2. La quantité d'imprégnation de la composition de résine par l'agent porogène volatilisable était telle que présentée dans le Tableau 5.

La densité apparente des corps expansés est présentée dans le Tableau 5. Aux expériences Nos. 55 à 57, les corps expansés ont fait preuve d'une contraction notable immédiatement après leur extrusion de la filière.

Tableau 5

Expérience No.	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
Talc, parties en poids	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
Celmic 133, parties en poids	0	0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5
Résine à base de styrene S-1, parties en poids	8	8	8	8	8	8	8	0	3	0
Agent porogène vola- tilisable (parties en poids)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (7,0)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (7,0)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (9,0)	CH <sub>3</sub> C1 (10,0)	TCFM (15,0)	TCFM (10) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (5)	TCFE (15,0)	TCFE (10)	ISO (10)	ISO (10)
Densité apparente du corps expansé, g/cm <sup>3</sup>	0,069	0,067	0,088	0,066	0,055	0,052	0,060	0,061	0,79	0,75

Exemple 6

( Expériences Nos. 58 à 68)

Dans cet exemple, l'agencement des machines extrudeuses combinées en tandem et les conditions de fonctionnement des machines extrudeuses étaient les mêmes que ceux décrits à l'exemple 3, avec la répartition des températures dans le cylindre et dans la matrice de la seconde machine extrudeuse, telle que présentée dans le Tableau 6 qui suit.

La constitution des compositions de résine était la même que celle décrite à l'exemple 3, sauf que l'on a remplacé les résines acryliques E-2 à E-7 de l'exemple 3 par l'une quelconque des résines à base de styrène S-2 à S-5 telles que spécifiées ci-dessous, dans chacune des compositions de résine. Les quantités des résines à base de styrène dans les compositions de résines étaient telles que présentées dans le Tableau 6.

S-2 : une résine copolymère composée de 70 % en poids de styrène et de 30 % en poids d'acrylonitrile, possédant une viscosité réduite de 2,0 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

S-3 : une résine copolymère composée de 70 % en poids de styrène et de 30 % en poids d'acrylonitrile, possédant une viscosité réduite de 4,0 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

S-4 : une résine copolymère composée de 70 % en poids de styrène et de 30 % en poids d'acrylonitrile, possédant une viscosité réduite de 10,0 dl/g, telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

D-5 : une résine copolymère composée de 75 % en poids de styrène et de 25 % en poids d'acrylonitrile, possédant une viscosité réduite de 14,6 dl/g , telle que mesurée en solution chloroformique à 25°C.

L'agent porogène volatilisable injecté dans le cylindre de la machine extrudeuse et la quantité d'imprégnation par ce dernier étaient les mêmes que ceux décrits à l'exemple 3.

On a examiné les corps expansés ainsi obtenus sous la forme d'une tablette de longueur continue en ce qui concernait la densité apparente  $\text{kg/cm}^2$  , l'état de la structure cellulaire, la résistance à la compression en  $\text{kg/cm}^2$  , telle que déterminée conformément au procédé spécifié dans la norme ASTM D-1621 et la résistance à la flexion en  $\text{kg/cm}^2$  , déterminée selon le procédé spécifié dans la norme ISO-R-1209 de façon à obtenir les résultats présentés dans le Tableau 6 ci-dessous, en même temps que la température de flexion  $T_f$  et la température de gélification apparente  $T_{Q-2}$  des compositions de résines, déterminées de la manière précédemment décrite .

Ainsi qu'il ressort des résultats indiqués dans le Tableau 6, la quantité de la résine de conditionnement de la mousse pouvait être diminuée lorsque la résine était une résine à base de styrène à poids moléculaire élevé, possédant une viscosité fortement réduite, en même temps que les autres avantages d'une rétention de gaz améliorée, d'une stabilisation des cellules de la mousse et d'une contraction réduite des mousse expansées, tandis que l'emploi d'une résine à base de styrène possédant un

poids moléculaire plus faible ou d'une quantité insuffisante d'une résine à base de styrène ajoutée, entraînent un affaissement notable des mousses, une importante contraction des mousses extrudées et un grossissement de la structure cellulaire.

L'effet de la température de la composition de résine à la sortie de la filière était environ le même que celui décrit à l'exemple 3, avec une résine acrylique comme résine de conditionnement de la mousse à la place d'une résine à base de styrène.

Tableau 6

-45-

Expérience No.	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
Résine de conditionnement de la mousse (parties en poids)	S-3 (8)	S-4 (6)	S-5 (3)	S-4 (10)	S-3 (25)	S-4 (6)	S-4 (6)	S-3 (0,3)	S-2 (5)	S-3 (5)	S-3 (5)
Repartition des températures °C	T <sub>1</sub> 150	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130	D <sub>1</sub> 120	T <sub>1</sub> 150	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130	D <sub>1</sub> 120	T <sub>1</sub> 150	T <sub>2</sub> 130	T <sub>3</sub> 130
Propriétés du corps expansé	Densité apprante, g/cm <sup>3</sup>	0,063	0,054	0,054	0,050	0,057	0,049	0,077	0,29	0,31	0,19
Structuré des cellules	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A
Résistance à la compression	4,0	3,5	3,5	3,1	3,6	2,9	5,3	28,4	34,0	14,5	-
Résistance à la flexion, kg/cm <sup>2</sup>	12,0	10,5	10,6	9,3	10,5	9,0	14,4	43,0	61,4	31,4	-
Température de la composition de résine à la sortie de la filière, °C	130-135	130-135	130-135	Ca.							
Température de flexion, °C	67	68	70	70	71	69	69	66	67	68	68
Température de gélification apparente, °C	171	171	174	172	174	171	168	170	171	171	171

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation d'une mousse ou corps expansé cellulaire en une résine à base de chlorure de vinyle, caractérisé en ce que :

(a) on mélange 100 parties en poids d'une résine à base de chlorure de vinyle à au moins 0,01 partie en poids d'un agent de nucléation et à de 0,5 à 30 parties en poids d'une résine de conditionnement de la mousse, choisie dans le groupe formé par les résines acryliques et les résines à base de styrène, de manière à obtenir une composition de résines ;

(b) on chauffe la composition de résines à une température qui fluctue de 60 à 250°C, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, de manière que la composition de résines soit convertie en une masse au moins partiellement gélifiée;

(c) on introduit sous pression un agent porogène volatilisable qui est un solvant organique possédant un point d'ébullition n'excédant pas 90°C dans la masse ainsi au moins partiellement gélifiée de la composition de résines, de manière que la composition de résines soit uniformément imprégnée de l'agent porogène volatilisable ; et

(d) on amène la composition de résines ainsi imprégnée de l'agent porogène volatilisable à se gélifier complètement sous une pression réduite avec refroidissement simultané, de manière que la composition de résines s'expande ou se dilate avec le gaz produit à partir de l'agent porogène en un corps cellulaire ou mousse.

2.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle, caractérisé en ce que :

- (a) on mélange 100 parties en poids d'une résine à base de chlorure de vinyle à au moins 0,01 partie en poids d'un agent de nucléation et de 0,5 à 30 parties en poids d'une résine de conditionnement de la mousse, choisie dans le groupe formé par les résines acryliques et les résines à base de styrène, en une composition de résines;
- (b) on introduit la composition de résines dans une machine extrudeuse;
- (c) on chauffe la composition de résines dans le cylindre de la machine extrudeuse à une température qui varie de 60 à 250°C , sous une pression supérieure à la pression atmosphérique ,de façon que la composition de résines soit convertie en une masse au moins partiellement gélifiée;
- (d) on injecte un agent porogène volatilisable qui est un solvant organique possédant un point d'ébullition n'excédant pas 90°C dans le cylindre, de manière que la composition de résine soit uniformément imprégnée de l'agent porogène volatilisable ; et
- (e) on extrude la composition de résines ainsi imprégnée de l'agent porogène volatilisable et complètement gélifiée ,de la filière montée sur la machine extrudeuse dans une zone sous pression réduite avec refroidissement simultané, de manière que la composition de résines s'expande ou se dilate à l'aide du gaz engendré à partir de l'agent porogène en un corps cellulaire.

3.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la composition de résines, directement avant l'étape (d), est d'au moins 30°C supérieure à la température de flexion de la composition de résines mais n'excède pas la température de gélification apparente de la composition de résines.

4.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la température de la composition de résines, directement avant l'étape (e) , est d'au moins 30°C supérieure à la température de flexion de la composition de résines, mais n'excède pas la température de gélification apparente de la composition de résines.

5.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine de conditionnement de la mousse possède une viscosité réduite d'au moins 3,0 dl/g , telle que mesurée en solution chloroformique d'une concentration de 0,1 g/100 ml à 25°C.

6.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agent porogène volatilisable est un composé hydrocarboné ou un composé hydrocarboné halogéné qui possède un point d'ébullition qui n'excède pas 90°C.

7.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine acrylique est un polyméthacrylate de méthyle ou une résine copolymère composée d'au moins 40 % en poids de méthacrylate de méthyle et d'au plus 60 % en poids d'au moins un comonomère copolymérisable au méthacrylate de méthyle.

8.- Procédé de préparation d'un corps expansé cellulaire d'une résine à base de chlorure de vinyle suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine à base de styrène est un polystyrène ou une résine copolymère composée d'au moins 60 % en poids de styrène et d'au plus 40 % en poids d'au moins un comonomère copolymérisable au styrène.

BRUXELLES, le 8 MAI 1980

P. P. John Stou  
Chemical Co., Ltd.

P. P. on BUREAU VANDER HAEGHEN

