

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 septembre 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2008/104701 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C08L 27/06 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)  
C08L 55/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2008/050219

(22) Date de dépôt international :  
12 février 2008 (12.02.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0753187 12 février 2007 (12.02.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DISSON, Jean-Pierre** [FR/FR]; 364 route des Condamines, F-69390 Vernaizon (FR). **PIRRI, Rosangela** [FR/FR]; 7 chemin Romanas, F-64121 Montardon (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(54) Title: THERMOPLASTIC COMPOSITION COMPRISING A THERMOPLASTIC MATRIX AND A TERPOLYMER OF ALKYL METHACRYLATE, ALKYL ACRYLATE, AND A STYRENE MONOMER

(54) Titre : COMPOSITION THERMOPLASTIQUE COMPRENANT UNE MATRICE THERMOPLASTIQUE ET UN TERPOLYMERE METHACRYLATE D'ALKYLE - ACRYLATE D'ALKYLE - MONOMERE STYRENIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic composition comprising at least one thermoplastic matrix and at least one copolymer obtained by copolymerisation of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl methacrylate, a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl acrylate comonomer, and a styrene monomer. The invention also relates to moulded bodies based on said thermoplastic composition.

(57) Abrégé : L'invention a trait à une composition thermoplastique comprenant : au moins une matrice thermoplastique, et au moins un copolymère obtenu par copolymérisation de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, d'un comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et d'un monomère styrénique. L'invention concerne également des articles moulés à base de ladite composition thermoplastique.



WO 2008/104701 A1

**COMPOSITION THERMOPLASTIQUE COMPRENANT UNE MATRICE  
THERMOPLASTIQUE ET UN TERPOLYMERE METHACRYLATE  
D'ALKYLE - ACRYLATE D'ALKYLE - MONOMERE STYRENIQUE**

5 **[0001]** L'invention a trait à une composition thermoplastique comprenant une matrice thermoplastique et un agent de mise en œuvre spécifique présentant notamment d'excellentes propriétés mécaniques, en particulier une isotropie de ses propriétés.

**[0002]** L'invention a trait également à un procédé de préparation d'un article  
10 à partir de ladite composition et à un article obtenu à partir de cette composition.

**[0003]** Les agents de mise en œuvre (désignés également par la terminologie anglaise « processing aids ») sont des agents destinés à  
15 conférer à une matrice thermoplastique dans laquelle ils sont incorporés, des propriétés améliorées de tenue mécanique de la composition à l'état fondu (notamment en terme d'allongement à la rupture, d'élasticité, de résistance à la rupture).

**[0004]** Généralement, les agents de mise en œuvre sont des copolymères  
20 obtenus par copolymérisation de méthacrylate de méthyle avec un ou plusieurs monomères acrylates et/ou méthacrylates, lesdits copolymères présentant un poids moléculaire pouvant être égal à plusieurs millions. Les monomères acrylates sont généralement des monomères acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tandis que les monomères méthacrylates sont généralement des  
25 méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

**[0005]** Toutefois, ces agents de mise en œuvre se composent de chaînes de copolymère présentant une composition inhomogène. En particulier, pour les agents de mise en œuvre obtenus par copolymérisation en discontinu (ou batch) de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de n-butyle, le méthacrylate  
30 de méthyle et l'acrylate de n-butyle ont des rapports de réactivité très différents, ce qui a pour effet une incorporation plus rapide du méthacrylate de méthyle par rapport à l'acrylate de n-butyle.

**[0006]** Ceci se concrétise par des chaînes de copolymères peu riches en acrylate de n-butyle en début de copolymérisation et plus riches en acrylate de n-butyle en fin de copolymérisation. Le mélange de chaînes de copolymères obtenu en fin de copolymérisation présente ainsi une grande  
5 inhomogénéité.

**[0007]** Une fois incorporés dans une matrice thermoplastique, ces copolymères confèrent à la composition résultante un caractère hétérogène et induit une anisotropie dans les propriétés de cette composition. Ce caractère hétérogène se manifeste notamment par un aspect irrégulier en  
10 surface, par exemple, après extrusion.

**[0008]** En outre, les mousses de PVC, et en particulier les mousses dites rigides, sont aujourd'hui souvent non satisfaisantes en termes d'aspect de surface, de densité, et de propriétés mécaniques.

**[0009]** Les Inventeurs se sont fixé comme objectif de proposer une composition thermoplastique comprenant une matrice thermoplastique et un copolymère ayant une fonction d'agent de mise en œuvre, laquelle composition présente un aspect homogène, même lorsque la polymérisation est mise en œuvre en mode discontinu, et par voie de conséquence des  
20 propriétés mécaniques uniformes.

**[0010]** Les inventeurs ont ainsi découvert de façon surprenante qu'en incorporant un monomère particulier dans une gamme spécifique dans le copolymère jouant un rôle d'agent de mise en œuvre, il était possible de surmonter les inconvénients de l'art antérieur.

**[0011]** Ainsi l'invention a trait, selon un premier objet, à une composition thermoplastique comprenant :

- \* au moins une matrice thermoplastique, et
- \* au moins un copolymère obtenu par copolymérisation de méthacrylate  
30 d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, d'un comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et d'un monomère styrénique,

le méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> étant présent en une teneur allant de 75% à 92% en masse par rapport à la masse totale des monomères, le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> étant présent en une teneur allant de 5 à 25% en masse par rapport à la masse totale des monomères et le monomère styrénique étant présent en une teneur allant de 3 à 20% en masse par rapport à la masse totale des monomères.

**[0012]** Avantageusement, le copolymère est obtenu par copolymérisation en discontinu (en « batch ») d'un méthacrylate d'alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence de méthacrylate de méthyle, d'un comonomère acrylate en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et d'un monomère styrénique.

**[0013]** Par masse totale des monomères, on entend la somme des masses introduites de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et de monomère styrénique.

**[0014]** L'introduction du monomère styrénique dans la gamme précitée, générant ainsi un changement de rapport de réactivité des trois monomères, contribue à faciliter l'introduction dans les chaînes du copolymère du monomère acrylate.

**[0015]** Ainsi, l'introduction d'un monomère styrénique dans la gamme spécifiée ci-dessus confère au copolymère résultant une homogénéité de composition des chaînes, qui n'existait pas pour des copolymères ne présentant pas de monomère styrénique.

**[0016]** Par homogénéité de composition des chaînes, on entend des chaînes comportant toutes sensiblement les mêmes ratios de comonomères acrylate/méthacrylate/styrénique. Cette homogénéité de composition des chaînes peut être déterminée par toute méthode connue en soi, et par exemple par « Liquid Adsorption Chromatography » (LAC).

**[0017]** L'homogénéité des chaînes permet, après incorporation dans la résine thermoplastique, l'obtention d'une composition thermoplastique à propriétés rhéologiques améliorées, et ainsi des propriétés mécaniques améliorées, que ce soit en termes d'allongement à la rupture, d'élasticité, de résistance à la rupture.

**[0018]** Qui plus est, l'introduction du monomère styrénique ne dégrade pas les propriétés mécaniques de la composition ainsi que la compatibilité du copolymère avec la matrice thermoplastique. Il importe que le monomère styrénique ne soit pas présent à plus de 20%, afin d'éviter la perte de  
5 compatibilité avec la matrice.

**[0019]** Selon la présente invention, le copolymère résulte de la copolymérisation d'un méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, d'un comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et d'un monomère styrénique, ledit méthacrylate  
10 d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et ledit monomère styrénique étant présents en des teneurs spécifiques.

**[0020]** Avantageusement, le méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est présent en une teneur allant de 75 à 92% en masse par rapport à la masse totale de monomères, et préférentiellement de 80 à 87%. De préférence, le  
15 méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est le méthacrylate de méthyle.

**[0021]** Le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> peut être choisi parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, et préférentiellement l'acrylate de n-butyle.

**[0022]** Le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> est avantageusement  
20 présent en une teneur allant de 5% à 25% en masse par rapport à la masse totale des monomères, et préférentiellement de 10% à 20% en masse.

**[0023]** Selon l'invention, le monomère styrénique peut être choisi parmi le styrène, l'éthylstyrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène.

**[0024]** Le monomère styrénique est généralement présent en une teneur  
25 allant de 3 à 20% en masse par rapport à la masse totale des monomères, avantageusement de 4 à 12%.

**[0025]** Un copolymère particulier pouvant entrer avantageusement dans les compositions de l'invention est un copolymère obtenu par polymérisation de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de n-butyle et de styrène.

**[0026]** Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, le  
30 copolymère défini ci-dessus possède un ratio méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle/styrène compris entre 80-90/7-20/3-10.

[0027] Les copolymères présentent avantageusement, selon l'invention, une masse moléculaire moyenne en masse  $M_w$  allant de 2 millions à 10 millions, de préférence de 4 à 8 millions.

[0028] Selon l'invention, le copolymère représente avantageusement de  
5 0,3% à 20% en masse par rapport à la masse totale de la composition, de préférence, de 4 à 15%, et plus préférentiellement de 5 à 12%.

[0029] Les copolymères introduits dans les compositions de l'invention peuvent être préparés par polymérisation en émulsion du méthacrylate d'alkyle en  $C_1-C_4$ , du comonomère acrylate d'alkyle en  $C_1-C_8$  et du  
10 monomère styrénique, en présence d'un amorceur de polymérisation, d'un émulsifiant et éventuellement d'un agent de transfert de chaîne.

[0030] Le milieu de polymérisation employé est généralement de l'eau.

[0031] Comme émulsifiants, on peut citer les tensioactifs anioniques tels qu'un sel d'acide gras, un sel alkylsulfate, un sel alkylbenzènesulfate, un sel  
15 alkylphosphate ou un sel sulfosuccinate diester ou des tensioactifs non-ioniques, tels qu'un polyoxyéthylène alkyl éther ou un ester d'acide gras polyoxyéthylène.

[0032] Comme amorceurs de polymérisation, on peut citer un/des sel(s) persulfate(s) tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le  
20 persulfate d'ammonium, un peroxyde organique tel que l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle ou un composé azo.

[0033] Comme agents de transfert de chaîne, on peut citer le  
25 *tert*-dodécylmercaptan, le *tert*-décylmercaptan, le *n*-dodécylmercaptan, le *n*-décylmercaptan, le *n*-octylmercaptan.

[0034] Selon l'invention, la matrice thermoplastique peut être une matrice à base de polychlorure de vinyle, ABS (correspondant à un copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène), ASA (correspondant à un comonomère acrylate-styrène-acrylonitrile), polycarbonate-polyester, polycarbonate-ABS,  
30 polycarbonate-ASA, ou mélange de deux ou plusieurs de ces polymères. De préférence, la matrice est à base de polychlorure de vinyle.

**[0035]** Notamment, lorsque la matrice est à base de polychlorure de vinyle, la composition peut comprendre également des stabilisants thermiques tels que des composés organo-étains, des sels de plomb, des sels de métaux mixtes à base de calcium et de zinc, des lubrifiants, des charges minérales  
5 telles que le carbonate de calcium, des pigments, des retardateurs de flamme, des agents d'expansion, et autres additifs couramment utilisés et connus dans le domaine.

**[0036]** L'invention a trait également selon un second objet à un procédé de fabrication d'un article comprenant :

- 10 - une étape de formation d'un mélange de la composition thermoplastique telle que définie ci-dessus, et
- une étape de formation dudit article à partir de ladite composition.

**[0037]** L'étape de formation peut être mise en œuvre par tout procédé connu de l'homme du métier, par exemple procédé de moulage, tel que le  
15 moulage par injection, ou par extrusion.

**[0038]** Selon un mode de réalisation tout particulièrement avantageux, l'article peut être un article expansé, de préférence encore un article expansé lorsque la matrice est en polychlorure de vinyle.

**[0039]** Dans le cas de réalisation d'articles expansés, il faudra prévoir l'ajout  
20 d'au moins un agent d'expansion, tel que l'azodicarbonamide, le bicarbonate de sodium, et autres agents d'expansion connus de l'homme du métier.

**[0040]** Enfin, l'invention a trait, selon un troisième objet, à un article formé à partir de ladite composition thermoplastique telle que définie ci-dessus. Par exemple, cet article peut revêtir la forme d'un profilé compact ou expansé,  
25 d'une plaque compacte ou expansée, d'un tube compact ou expansé. Lesdits articles sont de préférence en polychlorure de vinyle, et de préférence sous forme expansée.

**[0041]** Grâce à la composition thermoplastique de l'invention, lesdits articles présentent des surfaces régulières, notamment exemptes d'ondulations, et  
30 possèdent des structures cellulaires fermées et de taille régulière.

[0042] L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

[0043] Dans ces exemples, l'homogénéité de composition entre les chaînes de copolymères est déterminée par la largeur du pic à mi-hauteur obtenu par chromatographie à adsorption en phase liquide (correspondant à la terminologie anglaise « Liquid Adsorption Chromatography » (LAC)), cette méthode consistant à classer suivant le volume d'élution les copolymères en fonction de leur polarité et non de leur masse moléculaire.

[0044] Plus précisément, la méthode consiste à dissoudre le copolymère à analyser dans un solvant (par exemple le tétrahydrofurane ou THF), à injecter la solution résultante en début de colonne, puis à faire éluer les chaînes de copolymère avec un gradient de mélange de solvants.

[0045] Ce mélange sera de l'hexane pur au début (l'hexane étant un non-solvant du copolymère) puis s'enrichira en THF jusqu'à devenir du THF pur. Cette technique est décrite notamment dans *Macromolecules*, 34(8), (2001), pages 2667-2672.

### **EXEMPLE 1**

[0046] On charge dans un réacteur sous agitation 8500 g d'eau, 5,23 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 78,20 g de laurylsulfate de sodium. On agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

[0047] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0048] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange comprenant 3959 g de méthacrylate de méthyle, 625 g de styrène et 625 g d'acrylate de n-butyle.

[0049] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,8 g de persulfate de potassium dissous dans 148 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

[0050] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation

pendant 60 minutes après le pic de l'exotherme. On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C. Le polymère est ensuite récupéré en séchant le latex par atomisation.

#### 5 **EXEMPLE COMPARATIF 1**

[0051] On charge dans un réacteur sous agitation 8600 g d'eau, 5,23 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 78,20 g de laurylsulfate de sodium et on agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

[0052] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le  
10 réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0053] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange comprenant 4167 g de méthacrylate de méthyle et 1042 g d'acrylate de n-butyle.

[0054] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide  
15 d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,81 g de persulfate de potassium dissous dans 98,08 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

[0055] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour  
atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation  
20 pendant 60 minutes après le pic de l'exotherme.

[0056] On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C et on soutire le latex.

#### **EXEMPLE 2**

[0057] On charge dans un réacteur sous agitation 8500 g d'eau, 5,23 g de  
25 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 78,20 g de laurylsulfate de sodium et on agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

[0058] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0059] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange  
30 comprenant 4206 g de méthacrylate de méthyle, 260,4 g de styrène et 742 g d'acrylate de n-butyle.

[0060] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,81 g de persulfate de potassium dissous dans 148,39 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

- 5 [0061] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation pendant 60 minutes. On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C et on soutire le latex.

## 10 **EXEMPLE COMPARATIF 2**

[0062] On charge dans un réacteur sous agitation 8600 g d'eau, 5,23 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 78,20 g de laurylsulfate de sodium et on agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

- 15 [0063] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0064] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange comprenant 4427 g de méthacrylate de méthyle et 781 g d'acrylate de n-butyle.

- 20 [0065] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,81 g de persulfate de potassium dissous dans 98,08 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

- 25 [0066] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation pendant 60 minutes après le pic de l'exotherme. On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C et on soutire le latex.

## **EXEMPLE 3**

- 30 [0067] On charge dans un réacteur sous agitation 8500 g d'eau, 5,23 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 78,20 g de laurylsulfate de sodium et on agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

[0068] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0069] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange comprenant 4427,9 g de méthacrylate de méthyle, 260,5 g de styrène,

5 520,9 g d'acrylate de n-butyle et 0,18 g de n-octylmercaptan.

[0070] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,81 g de persulfate de potassium dissous dans 148,39 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

10 [0071] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation pendant 60 minutes après le pic de l'exotherme. On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C et on soutire le latex.

### 15 **EXEMPLE COMPARATIF 3**

[0072] On charge dans un réacteur sous agitation 8600 g d'eau, 5,23 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 78,20 g de laurylsulfate de sodium et on agite l'ensemble jusqu'à complète dissolution.

20 [0073] On effectue successivement trois purges vide-azote et on laisse le réacteur sous un léger vide. Puis on met en chauffe le réacteur.

[0074] Parallèlement, on dégaze à l'azote pendant 30 minutes un mélange comprenant 4688 g de méthacrylate de méthyle et 521 g d'acrylate de n-butyle et 0,18 g de n-octylmercaptan.

25 [0075] Ensuite, on introduit le mélange rapidement dans le réacteur à l'aide d'une pompe. Quand la température du milieu réactionnel atteint 55°C, on introduit 7,81 g de persulfate de potassium dissous dans 98,08 g d'eau. On rince la ligne avec 50 g d'eau.

30 [0076] On attend la montée en température du milieu réactionnel pour atteindre le pic de l'exotherme. On laisse encore finir la polymérisation pendant 60 minutes après le pic de l'exotherme. On refroidit le réacteur jusqu'à 30°C et on soutire le latex.

[0077] Le tableau 1 ci-dessous illustre les compositions et caractéristiques des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 1 à 3 décrits ci-dessus.

**-- Tableau 1 --**

5

<b>Exemples</b>	<b>MMA<sup>(1)</sup> (en g)</b>	<b>Styrène (en g)</b>	<b>BA<sup>(2)</sup> (en g)</b>	<b>Largeur à mi-hauteur du pic (LAC)</b>
1	3959	625	625	0,9
Comparatif 1	4167	0	1042	5,13
2	4206	260,4	742	1,1
Comparatif 2	4427	0	781	4,4
3	4427,9	260,5	520,9	1,1
Comparatif 3	4688	0	521	2,2

<sup>(1)</sup> MMA=méthacrylate de méthyle

<sup>(2)</sup> BA= acrylate de n-butyle

[0078] La diminution de la largeur à mi-hauteur du pic des copolymères des exemples 1, 2 et 3 par rapport à ceux des exemples comparatifs indique donc une amélioration de l'homogénéité des compositions des chaînes de copolymères.

#### **EXEMPLE 4**

[0079] Cet exemple illustre la mise en œuvre des copolymères préparés à l'exemple 3 et à l'exemple comparatif 3, dans une résine polychlorure de vinyle (PVC).

Les copolymères sont introduits dans une formulation comprenant une résine PVC de Kwert 57, environ 5 pcr d'un « one pack » de type Naftosafe<sup>®</sup> 30175 (contenant des stabilisants thermiques à base de sels de calcium et zinc costabilisés et des lubrifiants, et disponible auprès de la Société Chemson), environ 5 pcr de carbonate de calcium (1 pcr correspondant à 1 part d'additif pour 100 parts de résine PVC), environ 2 pcr de l'oxyde de titane, et environ 0,5 pcr d'un agent gonflant, tel que l'azodicarbonamide.

[0080] Les copolymères sont introduits à raison de 10 pcr.

[0081] Le mélange est homogénéisé dans un mélangeur rapide de type Papenmeyer.

[0082] Le mélange sec (correspondant à la terminologie anglaise « dry blend ») est extrudé avec une extrudeuse Haake-Polylab de laboratoire  
5 équipée d'une mono+vis et d'une filière jonc de diamètre 4 mm.

[0083] La rotation de la vis est de 32 tours/min. Les températures de consigne sont de 140°C, 170°C et 185°C en allant de l'arrière du fourreau d'extrudeuse vers la filière. La température de consigne de la filière est de 160°C.

10 [0084] Les deux formulations ont un débit équivalent de l'ordre de 2,1 kg/h. Dans ces conditions, l'échantillon selon l'exemple 3 conduit à un extrudat expansé de surface régulière et de densité 0,52. Ceci témoigne de l'homogénéité des chaînes de copolymère, et ce, grâce à l'adjonction de styrène dans une gamme spécifique.

15 [0085] L'échantillon selon l'exemple comparatif 3 conduit à un jonc expansé très irrégulier, formant de nombreuses vagues en surface et de densité 0,56, ce qui atteste de l'inhomogénéité des chaînes de copolymères.

### **EXEMPLE 5**

20 [0086] Cet exemple illustre la mise en œuvre des copolymères préparés à l'exemple 2 et à l'exemple comparatif 2, dans une résine polychlorure de vinyle (PVC).

[0087] Les copolymères sont introduits dans une formulation comprenant une résine PVC de Kwert 57, environ 5 pcr d'un « one pack » de type  
25 Naftosafe<sup>®</sup> 30175 (contenant des stabilisants thermiques à base de sels de calcium et zinc costabilisés et des lubrifiants, et disponible auprès de la Société Chemson), environ 5 pcr de carbonate de calcium (1 pcr correspondant à 1 part d'additif pour 100 parts de résine PVC), environ 2 pcr de l'oxyde de titane, et environ 0,5 pcr d'un agent gonflant, tel que  
30 l'azodicarbonamide.

[0088] Les copolymères sont introduits à raison de 7,5 pcr.

**[0089]** Le mélange est homogénéisé dans un mélangeur rapide de type Papenmeyer.

**[0090]** Le mélange sec (correspondant à la terminologie anglaise « dry blend ») est extrudé avec une extrudeuse Haake-Polylab de laboratoire  
5 équipée d'une mono-vis et d'une filière jonc de diamètre 4 mm.

**[0091]** La rotation de la vis est de 34 tours/min. Les températures de consigne sont de 170°C, 200°C et 205°C en allant de l'arrière du fourreau d'extrudeuse vers la filière. La température de consigne de la filière est de 190°C. Les deux formulations ont un débit équivalent de l'ordre de 2 kg/h.

10 **[0092]** Dans ces conditions, l'échantillon selon l'exemple 2 conduit à un extrudat expansé de surface régulière et de densité 0,58. Ceci témoigne de l'homogénéité des chaînes de copolymère, et ce, grâce à l'adjonction de styrène dans une gamme spécifique.

15 **[0093]** L'échantillon selon l'exemple comparatif 2 conduit à un extrudat expansé de densité 0,58 et présentant une surface présentant de nombreuses aspérités (aspect de peau de requin), ce qui atteste de l'inhomogénéité des chaînes de copolymères.

**REVENDEICATIONS**

- 5 **1.** Composition thermoplastique comprenant :
- \* au moins une matrice thermoplastique, et
  - \* au moins un copolymère obtenu par copolymérisation de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, d'un comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, et d'un monomère styrénique,
- 10 le méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> étant présent en une teneur allant de 75% à 92% en masse par rapport à la masse totale des monomères, le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> étant présent en une teneur allant de 5 à 25% en masse par rapport à la masse totale des monomères et le monomère styrénique étant présent en une teneur allant de 3 à 20% en
- 15 masse par rapport à la masse totale des monomères.
- 2.** Composition thermoplastique selon la revendication 1, dans laquelle la matrice thermoplastique est une matrice à base de polychlorure de vinyle, ABS, ASA, polycarbonate-polyester, polycarbonate-ABS,
- 20 polycarbonate-ASA, ou mélange de deux ou plusieurs de ces polymères.
- 3.** Composition thermoplastique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la matrice thermoplastique est une matrice à base de polychlorure de vinyle.
- 25
- 4.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est sous forme expansée.
- 5.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des
- 30 revendications précédentes, dans laquelle le monomère méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> est le méthacrylate de méthyle.

- 6.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> est choisi parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle.
- 5
- 7.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> est l'acrylate de n-butyle.
- 10
- 8.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le comonomère acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> est présent en un teneur allant de 10% à 20% en masse par rapport à la masse totale des monomères.
- 15
- 9.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère styrénique est choisi parmi le styrène, l'éthylstyrène et l'α-méthylstyrène.
- 10.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère styrénique est présent en une teneur allant de 4 à 12% en masse par rapport à la masse totale des monomères.
- 20
- 11.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est un copolymère obtenu par polymérisation de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de n-butyle et de styrène.
- 25
- 12.** Composition thermoplastique selon la revendication 11, dans laquelle le ratio méthacrylate de méthyle/acrylate de n-butyle/styrène est compris entre 80-90/7-20/3-10.
- 30

**13.** Composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère représente de 0,3% à 20%, de préférence, de 4% à 15%, et plus préférentiellement de 5% à 12% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

5

**14.** Procédé de fabrication d'un article comprenant :

- une étape de formation d'un mélange de la composition thermoplastique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et
- une étape de formation dudit article à partir de ladite composition.

10

**15.** Article formé à partir de ladite composition thermoplastique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

**16.** Article selon la revendication 15 ou obtenu selon le procédé de la revendication 14, qui est un profilé compact ou expansé, une plaque compacte ou expansée ou un tube compact ou expansé.

15

**17.** Article selon la revendication 16 qui est sous forme expansée.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2008/050219

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C08L27/06 C08L55/02 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 422 264 A1 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 26 May 2004 (2004-05-26) examples 3,5,6	1-3,5-15
Y	claims 1,3	4,16,17
X	EP 0 058 229 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 25 August 1982 (1982-08-25)	1-3,5-15
Y	claims 1,4,5	4,16,17
A	FR 2 518 104 A1 (UGINE KUHLMANN [FR]) 17 June 1983 (1983-06-17) claims 1,2	1-15,17
Y	page 1, lines 15-18 example 4	16
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 juillet 2008

Date of mailing of the international search report

24/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rodríguez, Luis

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2008/050219

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200280 Thomson Scientific, London, GB; Class A32, AN 2002-735862 [80] XP002488169 & JP 2002 167457 A (SOUTH-ASIA PLASTIC CO LTD) 11 June 2002 (2002-06-11)	1-3,5-15
Y	abstract -----	4,16,17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050219

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1422264	A1	26-05-2004	WO 03006546 A1	23-01-2003
			JP 2003020376 A	24-01-2003
			US 2004171741 A1	02-09-2004
			US 2007197728 A1	23-08-2007
EP 0058229	A2	25-08-1982	BR 8200706 A	14-12-1982
			DE 3105817 A1	09-09-1982
			NO 820490 A	19-08-1982
			US 4408015 A	04-10-1983
FR 2518104	A1	17-06-1983	BE 895204 A1	01-06-1983
			CA 1211243 A1	09-09-1986
			DE 3246120 A1	16-06-1983
			ES 8402333 A1	16-04-1984
			GB 2111514 A	06-07-1983
			IT 1157137 B	11-02-1987
			JP 1789788 C	29-09-1993
			JP 4079375 B	15-12-1992
			JP 58160339 A	22-09-1983
			NL 8204800 A	01-07-1983
			US 4692295 A	08-09-1987
JP 2002167457	A	11-06-2002	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050219

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08L27/06 C08L55/02 C08L69/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 422 264 A1 (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND [JP]) 26 mai 2004 (2004-05-26) exemples 3,5,6	1-3,5-15
Y	revendications 1,3	4,16,17
X	EP 0 058 229 A2 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 25 août 1982 (1982-08-25)	1-3,5-15
Y	revendications 1,4,5	4,16,17
A	FR 2 518 104 A1 (UGINE KUHLMANN [FR]) 17 juin 1983 (1983-06-17) revendications 1,2	1-15,17
Y	page 1, ligne 15-18 exemple 4	16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  15 juillet 2008		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  24/07/2008
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Rodríguez, Luis

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI                      Section Ch, Week 200280                      Thomson Scientific, London, GB;                      Class A32, AN 2002-735862 [80]                      XP002488169                      &amp; JP 2002 167457 A (SOUTH-ASIA PLASTIC CO                      LTD) 11 juin 2002 (2002-06-11)</p>	1-3,5-15
Y	<p>abrégé                      -----</p>	4,16,17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050219

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1422264	A1	26-05-2004	WO 03006546 A1 23-01-2003
			JP 2003020376 A 24-01-2003
			US 2004171741 A1 02-09-2004
			US 2007197728 A1 23-08-2007
EP 0058229	A2	25-08-1982	BR 8200706 A 14-12-1982
			DE 3105817 A1 09-09-1982
			NO 820490 A 19-08-1982
			US 4408015 A 04-10-1983
FR 2518104	A1	17-06-1983	BE 895204 A1 01-06-1983
			CA 1211243 A1 09-09-1986
			DE 3246120 A1 16-06-1983
			ES 8402333 A1 16-04-1984
			GB 2111514 A 06-07-1983
			IT 1157137 B 11-02-1987
			JP 1789788 C 29-09-1993
			JP 4079375 B 15-12-1992
			JP 58160339 A 22-09-1983
			NL 8204800 A 01-07-1983
			US 4692295 A 08-09-1987
JP 2002167457	A	11-06-2002	AUCUN