

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 575 482

②① N° d'enregistrement national :

85 19318

⑤① Int Cl⁴ : C 08 K 5/52; C 08 L 27/00.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27 décembre 1985.

③③ Priorité : JP, 29 décembre 1984, n° 59-279640.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : SHIN-ETSU CHEMICAL
CO., LTD. — JP.

⑦② Inventeur(s) : Takeji Yanagisawa, Genji Noguki, Toshi-
hiro Aoki et Kazumi Kikkawa.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Armengaud Aîné.

⑤④ Composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène.

⑤⑦ L'invention se réfère à une composition à base d'une
résine ayant une teneur en halogène, caractérisée en ce qu'elle
comprend :

a. 100 parties en poids d'une résine synthétique ayant une
teneur en halogènes; et

b. Entre 0,01 et 10 parties en poids d'un sel métallique d'un
acide alkylphosphorique ou d'un acide alkylpyrophosphorique.

FR 2 575 482 - A1

D

La présente invention se réfère à une composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène, ou, plus spécialement, à une composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène pouvant être plus facilement travaillée pour sa mise en forme par calandrage, par mou-
5 lage par extrusion ou par moulage par injection et présentant une stabilité thermique améliorée.

Comme il est bien connu, les compositions à base d'une résine ayant une teneur en halogène comme le chlorure de polyvinyle et le fluorure de polyvinylidène et similaires sont beaucoup utilisés selon une
10 formule donnant un produit plastifié ou flexible ou selon une formule donnant un produit rigide ou non plastifié grâce à leurs propriétés chimiques et physiques générales excellentes. Pour le façonnage de ces compositions résineuses, on emploie différents procédés de moulage en fonction des caractéristiques de la composition de la résine en question et du type de
15 l'article façonné, parmi lesquels le calandrage, le moulage par extrusion et par injection sont les plus fréquemment employés.

Il est bien entendu souhaitable que, dans les ateliers de moulage de ces compositions résineuses, la vitesse de moulage soit aussi élevée que possible pour augmenter la productivité et de réduire ainsi les
20 frais de production des articles formés. Ce problème a pendant longtemps dominé les investigations relatives d'une part aux formules pour compositions de résines et d'autre part aux performances des machines de moulage, bien qu'il y ait une limite à la vitesse de moulage et que plusieurs problèmes soient restés sans solution.

Par exemple, le formage de films et de feuilles de résine à vitesse élevée par calandrage qui est un cas typique d'un procédé de moulage à vitesse élevée d'une composition résineuse comporte plusieurs inconvénients, en premier lieu celui d'une réaction colorée des produits due à des phénomènes thermiques violents dans la composition résineuse
30 provoqués par l'action de cisaillement des rouleaux, en second lieu la difficulté d'enlever le film ou la feuille en voie de formation de la surface des rouleaux due à un phénomène de collage indésirable et, troisièmement, la quantité limitée de copeaux de résine de récupération qui peut être ajoutée à la composition résineuse, due à la diminution de stabilité thermique que cette résine provoque. D'autre part les problèmes du
35 moulage par extrusion sont en premier lieu le recouvrement de la lèvre de

- 2 -

la filière ou l'apparition de ce qu'on appelle la "muqueuse de l'oeil", en second lieu le roussissement de la composition résineuse suite à une adhérence partielle de la composition résineuse à la vis et, troisièmement, une dégradation de l'apparence et des propriétés des articles façonnés ainsi qu'une diminution remarquable de leur longévité pour les raisons ci-dessus indiquées.

Pour résoudre ces problèmes et pour remédier à ces inconvénients, différentes propositions ont été formulées et parmi celles-ci l'addition à la composition résineuse d'un lubrifiant ayant un haut pouvoir lubrifiant externe. Cette méthode n'est cependant pas exempte d'autres inconvénients. Si elle est appliquée à une composition de résine qui doit être calandree par exemple, la gélification de la composition résineuse est insuffisante en cours du pétrissage préliminaire, ce qui aurait pour conséquence une rotation inégale de l'appareil de calandrage ayant pour effet un entraînement d'air dans la composition résineuse, conduisant à une médiocre structure superficielle et à de moins bonnes propriétés du film ou de la feuille plastique ainsi qu'à une transparence notablement diminuée du film ou de la feuille qui doit être transparent. Ce procédé est remarquablement désavantageux dans le cas du moulage par extrusion car l'insuffisance de la gélification est plus importante dans ce cas à la suite d'un faible effet de pétrissage et est à l'origine d'une importante diminution des propriétés des articles façonnés.

La présente invention a par conséquent pour but de pourvoir à une nouvelle composition améliorée à base d'une résine ayant une teneur en halogène ne présentant pas les problèmes et inconvénients ci-dessus décrits des compositions résineuses de l'art antérieur même lorsqu'elle est moulée à une vitesse très accélérée.

La composition ayant une teneur en halogène selon l'invention comprend :

- a) 100 parties en poids d'une résine ayant une teneur en halogène ; et
- b) entre 0,01 et 10 parties en poids d'un sel métallique d'un acide alkylphosphorique ou d'un acide alkylpyrophosphorique.

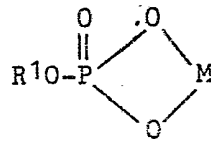
Comme il apparaît de la description sommaire ci-dessus, la composition résineuse selon l'invention est caractérisée par un sel métallique d'un acide alkylphosphorique ou alkylpyrophosphorique comme composant essentiel en combinaison avec une résine ayant une teneur en halogène comme composant de base de la composition. Grâce à l'addition d'un alkyl-

phosphate ou d'un alkylpyrophosphate, selon la découverte inattendue des inventeurs, la composition résineuse acquiert une stabilité thermique augmentée et ne présente plus le phénomène de l'adhérence non souhaitée à la surface d'un rouleau, ce qui permet d'éviter d'affecter le déroulement de la gélification de la composition résineuse ou de retarder indûment l'enroulement de la composition résineuse gélifiée autour du rouleau. Il est ainsi possible de façonner ou de mouler la composition résineuse selon l'invention par calandrage, par moulage par extrusion ou par injection pour la fabrication d'articles à une vitesse remarquablement élevée sans causer des troubles inévitables dans les compositions résineuses de l'art antérieur. La présente invention a été complétée sur la base de la découverte ci-dessus décrite et après des études considérables concernant le type et la quantité de l'alkylphosphate ou de l'alkylpyrophosphate qui doit être mélangé avec une résine ayant une teneur en halogène.

La résine ayant une teneur en halogène formant le composant de base de la composition résineuse de l'invention peut être par exemple un des nombreux types de résines synthétiques parmi lesquels on peut citer les homopolymères de chlorure de vinyle et de chlorure de polyvinylidène, les copolymères et les copolymères greffés principalement composés de chlorure de vinyle et les mélanges de polymères dont le constituant principal est le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène ou un mélange de ces deux. Parmi les comonomères qui forment les copolymères ci-dessus mentionnés, composés principalement de chlorure de vinyle, on peut citer par exemple : les esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle, les acides acrylique et méthacrylique et leurs esters, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les oléfines, par exemple l'éthylène et le propylène et similaires. Le mélange de polymères peut être préparé en mélangeant une résine de chlorure de polyvinyle et/ou une résine de chlorure de polyvinylidène avec différents types d'autres résines tels que des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les résines ABS, le NBR, les résines MBS, les polyéthylènes chlorés et similaires. La résine peut également être post-chlorée.

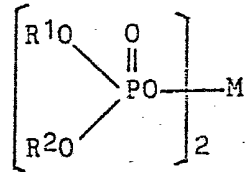
Le sel métallique de l'acide alkylphosphorique ou de l'acide alkylpyrophosphorique comme ingrédient caractéristique dans la composition de l'invention est représenté par l'une ou par l'autre des formules générales (I) à (IV) ci-après.

- 4 -



(I)

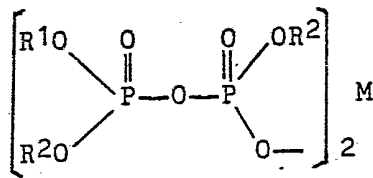
5



(II)

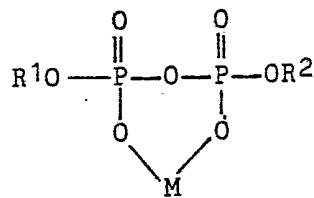
10

15



(III)

20



(IV)

25

- 5 -

Dans ces formules R^1 est un groupe alkyle, R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et M est un atome d'un métal bivalent. Les groupes alkyle désignés par les symboles R^1 et R^2 sont par exemple les groupes alkyle non substitués comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, iso-
 5 propyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, amyle, iso-amyle, hexyle, isohexyle, heptyle, octyle, iso-octyle, 2-éthylhexyle, décyle, iso-décyle, lauryle, tridécyle, cétyle, palmityle, stéaryle et isostéaryle ; les groupes cyclo-alkyle comme les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cyclo-octyle, cyclododécyle et 4-méthylcyclohexyle ; les groupes aralkyle
 10 comme les groupes 2-phényl-éthyle, 3-phénylpropyle et 2-phénylpropyle ; et les groupes alkyle substitués comme les groupes 3-méthoxybutyle, octoxy-éthyle, butoxyéthoxyéthyle, octoxy-polyéthoxy-éthyle, stéaroxy-polyéthoxy-éthyle, octylphényl-éthyle, nonylphénoxy-éthyle, nonylphénoxy-éthoxy-éthyle et nonylphénoxy-polyéthoxy-éthyle. Le métal bivalent désigné par le symbole
 15 M est par exemple le calcium, le baryum, le magnésium, le strontium, le zinc ou similaire.

Des exemples des acides alkylphosphorique ou alkylpyrophosphorique qui forment un sel avec le métal bivalent mentionné ci-dessus sont les acides octylphosphorique, stéarylphosphorique, laurylphosphorique,
 20 nonylphénoxyéthyl-phosphorique, nonylphénoxy-polyéthoxyéthyl-phosphorique, lauryloxy-éthoxyéthyl-phosphorique, isostéaryl-phosphorique, 2-heptylundécanyl-phosphorique, distéaryl-phosphorique, dioctyl-phosphorique, dibenzyl-phosphorique, dilauryl-phosphorique, di(butoxyéthyl)-phosphorique, di(cyclohexyl)-phosphorique, di(nonylphénoxy-polyéthoxyéthyl)-phosphorique,
 25 stéaryl-phosphorique, di(lauryloxyéthoxyéthyl)-phosphorique, tris(nonylphénoxyéthyl)-pyrophosphorique, distéaryl-hydrogène-pyrophosphorique, distéaryl-pyrophosphorique, di(isostéaryl)-pyrophosphorique, di(lauryloxyéthoxyéthyl)-pyrophosphorique, dilauryl-pyrophosphorique, di-2-éthylhexylpyrophosphorique, dibenzyl-pyrophosphorique, di(nonylphénoxyéthyl)-pyro-
 30 phosphorique et similaires.

La proportion de ces sels métalliques sous forme d'alkylphosphates ou alkylpyrophosphates dans la composition de l'invention doit être comprise entre 0,01 et 10 parties en poids ou, de préférence, entre 0,05 et 1 partie en poids pour 100 parties en poids de la résine ayant une
 35 teneur en halogène en tant que composant(a). Si la proportion d'alkylphosphate ou d'alkylpyrophosphate est inférieure à 0,01 partie on n'obtient pratiquement pas l'effet d'amélioration souhaité, tandis que par une pro-

- 6 -

portion supérieure à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine on n'augmente plus l'effet d'amélioration qu'accompagné de propriétés mécaniques diminuées des articles façonnés.

La composition résineuse selon l'invention peut être obtenue
5 en mélangeant uniformément la résine ayant une teneur en halogène et les sels métalliques d'alkylphosphate et/ou d'alkylpyrophosphate au moyen d'une méthode conventionnelle librement choisie. On introduit par exemple les proportions calculées et pesées de ces composés dans un mélangeur pour matières plastiques et on les mélange uniformément en augmentant la tempé-
10 rature de l'enveloppe du mélangeur selon les besoins, après quoi on refroidit la composition résineuse mélangée, en cas de besoin, en passant par un mélangeur refroidissant. Selon une autre méthode l'alkylphosphate ou l'alkylpyrophosphate sous forme de poudre ou d'une émulsion aqueuse contenant environ 5 % de ce produit est ajouté au mélange polymérisable de la résine
15 ayant une teneur en halogène se trouvant encore dans le réacteur de polymérisation et au dernier stade de la réaction de polymérisation, après quoi on traite le produit polymérisé de la manière habituelle. En outre l'alkylphosphate ou l'alkylpyrophosphate sous forme d'une poudre ou d'une émulsion aqueuse comme indiqué ci-dessus est ajouté à la suspension du produit poly-
20 mérisé obtenu par polymérisation en suspension ou en émulsion du monomère et la suspension du produit polymérisé est traitée de la façon habituelle par filtration, déshydratation et séchage.

La composition résineuse selon l'invention est bien entendu mélangée en outre avec les différents types d'additifs connus, utilisés
25 habituellement dans les compositions de résines ayant une teneur en halogène et chacun en proportion normale, parmi lesquels on peut citer les stabilisants contenant de l'étain, du calcium et du zinc, du baryum et du zinc, du cadmium, du baryum et du zinc, du plomb et similaires, des plastifiants par exemple le DOP, le DOA, le DIDP, l'ESO et similaires, des agents de mo-
30 dification comme les modificateurs acryliques pour améliorer le déroulement de la gélification et l'aptitude aux traitements secondaires de la composition résineuse et du MBS et similaires pour améliorer les propriétés physiques des articles façonnés de la composition résineuse, des lubrifiants, par exemple des alcools supérieurs, des acides gras supérieurs, différents
35 types de cires et similaires, des pigments, des anti-oxydants, des absorbants de lumière u.v., des agents anticondensation, des agents antistatiques etc...

Grâce à l'alkylphosphate et/ou l'alkylpyrophosphate comme additif essentiel, la composition de résine à teneur en halogène selon l'invention est très avantageuse au point de vue industriel, en particulier lorsqu'on souhaite augmenter la vitesse de moulage ou de façonnage.

5 Par exemple, la fabrication de films ou de feuilles par calandrage de la composition résineuse peut être réalisée à une vitesse remarquablement augmentée sans risques d'une réaction colorée des produits ou d'un médiocre détachement du film ou de la feuille de la surface des rouleaux de la calandre car la composition résineuse a acquis une plus grande stabilité
10 thermique et ne présente pas d'adhérence par collage à la surface du rouleau pendant le calandrage. En outre, la composition résineuse peut être fabriquée par moulage par extrusion ou par injection à une vitesse très accélérée grâce à l'absence de formation de ce qui est appelé "muqueuse de l'oeil" et de roussissement suite à l'adhérence à la vis de la machine.

15 La composition résineuse selon l'invention sera décrite plus en détail à l'aide des exemples non limitatifs ci-après dans lesquels les parties sont toujours des parties en poids.

Exemple 1

On mélange une suspension de chlorure de polyvinyle obtenue
20 après l'achèvement d'une polymérisation en suspension, dans laquelle la résine présente un degré moyen de polymérisation d'environ 700, avec une émulsion aqueuse préparée par l'addition de 5 parties de monostéarylphosphate de calcium de formule $C_{18}H_{37}-O-PO_3Ca$ à 100 parties d'une solution aqueuse à 0,5 % d'un agent surfactif (Rhéodol SP-L-10, un produit de la
25 Sté Kao Co.) en une quantité telle que la proportion en poids du phosphate par rapport à la résine s'élève à 0,1, 0,2 ou 0,5 ppcr (partie pour 100 parties de résine) et la suspension de produit polymérisé est agitée pendant encore 30 mn après quoi on filtre, on déshydrate et on sèche pour obtenir respectivement les compositions A, B et C à base de chlorure de poly-
30 vinyle.

Des compositions à base de résine sont préparées en mélangeant uniformément dans un mélangeur Henschel de 10 l, 100 parties de la composition résineuse A, B ou C préparée ci-dessus, 1,2 partie d'un stabilisant contenant de l'étain, 5 parties d'une résine MBS, 1,2 partie d'une
35 cire du type ester en tant que lubrifiant et 1,0 partie d'un agent modificateur acrylique et la composition résineuse est évacuée du mélangeur à

une température de 120°C. La composition résineuse est traitée sur un rouleau mélangeur de 20 cm du type à circulation d'huile chaude, maintenu à une température de $175 \pm 0,5^\circ\text{C}$ et tournant à une vitesse de 30 t/mn où elle est mise sous la forme d'une feuille de 0,8 mm d'épaisseur. Le tableau I ci-après réunit les résultats obtenus dans cet essai de mélange et de formation de feuille sur rouleau en ce qui concerne le temps nécessaire pour envelopper le rouleau, l'adhérence par collage et la stabilité thermique de chacune des compositions résineuses. Le tableau I comporte également les résultats obtenus avec une résine PVC du commerce à tous usages (TK-700, produit de la Sté Shin-Etsu Chemical Co) à titre de témoin vis-à-vis des compositions A, B et C.

La définition de chacun des essais effectués sur les compositions résineuses et figurant au tableau I est décrite ci-après.

Le temps pour envelopper le rouleau : le relevé en secondes est le temps s'écoulant à partir du moment où la composition résineuse est placée sur le rouleau jusqu'au moment où la surface du rouleau est couverte de façon égale par la composition résineuse désaérée dans l'essai de mélange sur rouleau décrit ci-dessus.

Adhérence : la vitesse de détachage de la feuille résineuse de la surface du rouleau est évaluée selon une échelle de 5 degrés et à des intervalles de 0,5 degré, le 5ème degré correspondant à un détachage excellent et le 1er degré correspondant à un détachage médiocre.

Temps de décomposition thermique : le temps relevé est celui nécessaire pour que la composition résineuse en mélange continu sur rouleau devienne noire et n'est plus détachable de la surface du rouleau dans l'essai d'enveloppement du rouleau ci-dessus indiqué.

Exemple 2

La même émulsion aqueuse de monostéarylphosphate de calcium que celle utilisée dans l'exemple 1 est introduite dans un réacteur de polymérisation dans lequel la polymérisation en suspension de chlorure de vinyle se trouve dans le dernier stade pour obtenir une résine de chlorure de polyvinyle ayant un degré moyen de polymérisation d'environ 700, en une quantité telle que la proportion de phosphate atteigne 0,2 ppcr. Après l'achèvement de la réaction de polymérisation, la suspension du produit polymérisé dans le réacteur de polymérisation est traitée de la façon habituelle pour obtenir une composition de résine de chlorure de polyvinyle D qui est soumise aux essais déjà décrits dans l'exemple 1 et

dont les résultats sont consignés au tableau I.

Exemple 3

Une résine homopolymère de chlorure de polyvinyle ayant un degré moyen de polymérisation d'environ 700 (TK-700 voir ci-dessus) est
5 mélangée uniformément avec 0,2 ppcr de monostéarylphosphate de calcium dans un mélangeur à vitesse élevée pour donner une composition de résine de chlorure de polyvinyle E qui est soumise aux essais déjà décrits dans l'exemple 1 et dont les résultats sont consignés au tableau I.

Exemple 4

10 Une émulsion aqueuse est préparée en mélangeant 100 parties de la même solution aqueuse à 0,5 % de l'agent surfactif de l'exemple 1 avec 2,5 parties de distéarylphosphate de calcium de formule $[(C_{18}H_{37}O)_2PO_2]_2Ca$ et cette émulsion est ajoutée à une suspension de produit polymérisé qui donne après l'achèvement de la polymérisation en
15 suspension une résine de chlorure de polyvinyle ayant un degré moyen de polymérisation de 700, en une quantité suffisante pour atteindre un taux de phosphate de 0,2 ou 0,1 ppcr. Après 30 mn d'agitation, la suspension de produit polymérisé est traitée de la façon habituelle par filtration, déshydratation et séchage pour obtenir respectivement les compositions de
20 résine de chlorure de polyvinyle F et G, qui sont soumises aux essais déjà décrits dans l'exemple 1 et dont les résultats sont consignés au tableau I.

Exemple 5

Le mode expérimental est approximativement celui de l'exemple
25 4 sauf que le distéarylphosphate de calcium est remplacé par une même quantité de mono(nonylphénoxy-éthyl)phosphate de calcium de formule $C_9H_{19}-C_6H_4-OCH_2CH_2O-PO_3Ca$, pour obtenir les compositions de résine de chlorure de polyvinyle H et I qui sont soumises aux essais déjà décrits dans l'exemple 1 et dont les résultats sont consignés au tableau I.

Exemple 6

Le mode expérimental pour obtenir la composition de résine de chlorure de polyvinyle J est pour l'essentiel celui de l'exemple 4, sauf que le distéarylphosphate de calcium est remplacé par le tristéarylpyrophosphate de calcium et que la quantité d'émulsion aqueuse le contenant
35 est modifiée pour obtenir un taux de 0,2 ppcr de pyrophosphate. Séparément on répète la même procédure expérimentale que ci-dessus sauf que le

- 10 -

tristéarylpyrophosphate de calcium est remplacé par une même quantité de distéarylpyrophosphate de baryum pour obtenir une autre composition de résine de chlorure de polyvinyle K. Ces compositions résineuses sont soumises aux mêmes essais déjà décrits dans l'exemple 1 et dont les résultats sont consignés au tableau I.

Exemple 7

Une émulsion aqueuse préparée par l'addition de 5 parties de monostéarylphosphate de baryum à 100 parties de la même solution aqueuse à 0,5 % de l'agent surfactif utilisée déjà dans l'exemple 1 est ajoutée à une suspension de produit polymérisé donnant après l'achèvement de la polymérisation en suspension une résine de chlorure de polyvinyle ayant un degré moyen de polymérisation d'environ 700, en une quantité donnant un taux de 0,2 ppcr de phosphate. Après encore 30 mn d'agitation, la suspension de produit polymérisé est traitée de la façon habituelle par filtration, déshydratation et séchage pour obtenir une composition de chlorure de polyvinyle L.

Séparément on prépare encore trois autres compositions de résine de chlorure de polyvinyle M, N et O de la même façon que ci-dessus sauf que le monostéarylphosphate de baryum est remplacé respectivement par une même quantité de monostéarylphosphate de magnésium, de monostéarylphosphate de strontium et de monostéarylphosphate de zinc.

Ces compositions de résine de chlorure de polyvinyle L à O sont soumises aux essais déjà décrits dans l'exemple 1 et dont les résultats sont consignés au tableau I.

- 11 -

TABLEAU I

	Composition de résine	Temps pour envelopper le rouleau, sec.	Adhérence degrés	Temps de décompo- sition thermique, Minutes
5	A	20	4,0	22,5
	B	22	4,5	23,5
	C	24	5,0	25,0
	D	21	4,5	23,5
	E	21	4,0	22,5
10	F	21	5,0	24,0
	G	20	4,5	22,5
	H	18	5,0	23,0
	I	20	4,5	23,0
	J	20	4,5	23,5
15	K	20	4,5	23,5
	L	21	4,5	23,5
	M	22	4,5	23,5
	N	22	4,5	23,5
	O	24	5,0	22,5
20	Essai témoin (voir exemple 1)	20	2,5	22,0

REVENDICATIONS

1. Composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- a) 100 parties en poids d'une résine synthétique ayant une teneur en halogène ; et
5 b) entre 0,01 et 10 parties en poids d'un sel métallique d'un acide alkylphosphorique ou d'un acide alkylpyrophosphorique.

2. Composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal est un métal bivalent choisi parmi le calcium, le baryum, le magnésium, le strontium et le zinc.
10

3. Composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion du composant (b) est comprise entre 0,05 et 1 partie en poids pour 100 parties en poids du composant (a).

4. Composition à base d'une résine ayant une teneur en halogène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le groupe alkyle de l'acide alkylphosphorique ou de l'acide alkylpyrophosphorique est le groupe stéaryle ou le groupe nonylphénoxyéthyle.
15