

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 578 546

②1 N° d'enregistrement national :

86 03178

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 L 33/10, 27/16, 31/04; C 08 L 25/06,
25/12, 29/10 // B 41 M 5/18.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 6 mars 1986.

③0 Priorité : JP, 7 mars 1985, n° 60-43724.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 12 septembre 1986.

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

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Seizo Miyata et Satoru Kobayashi.

⑦3 Titulaire(s) :

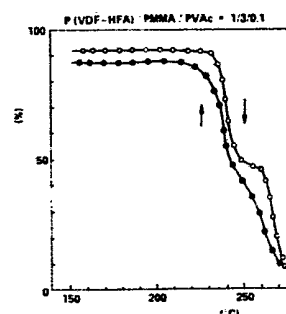
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Z. Weinstein.

⑤4 Composition de résine à plusieurs composants, dont la transmittance de la lumière est variable avec la température.

⑤7 L'invention concerne une composition de résine mélangée
à plusieurs composants.

Selon l'invention, elle contient une combinaison de premier
et second polymères qui ont une solubilité mutuelle et dont le
mélange présente un diagramme de phases où apparaît une
température de solution critique inférieure et un troisième
polymère qui a une solubilité mutuelle, au moins partiellement,
avec au moins l'un des premier et second polymères et qui
remplit la fonction de contrôler la température de séparation
des phases de la composition de résine à plusieurs compo-
sants; le dessin joint montre la transmittance en fonction de la
température pour des compositions de résine à plusieurs compo-
sants selon l'invention.

L'invention s'applique notamment à l'opto-électronique.



La présente invention se rapporte à une composition de résine à plusieurs composants qui subit un changement de la transmittance de la lumière avec la température. La composition de résine est un mélange d'au moins trois sortes de polymères comprenant une combinaison de deux polymères qui ont une solubilité mutuelle et dont le mélange présente un diagramme de phases où apparaît une température de solution critique inférieure.

Les progrès récents en opto-électronique sont remarquables. Il est indoutable que le rôle de l'opto-électronique dans la société orientée vers l'information acquerra une importance de plus en plus grande représentée par les applications croissant rapidement des systèmes de communication par fibres optiques.

Lorsque l'on utilise l'opto-électronique dans l'industrie de l'information, une tâche importante consiste à développer des matériaux appropriés pour le stockage de l'information. Avec le développement rapide des applications pratiques des lasers, récemment, une attention importante s'est focalisée sur les matériaux de stockage appelés en mode thermique où une information thermiquement écrite est stockée par un changement d'une certaine caractéristique physique du matériau de stockage comme la transmittance de la lumière ou la couleur. En ce qui concerne la forme des milieux de stockage, des mémoires à disque optique sont dominantes. Les mémoires courantes à disque optique sont généralement construites en un substrat en verre ou en plastique avec un film de revêtement qui est principalement formé d'un composé inter-métallique qui subit un changement induit thermiquement d'une certaine caractéristique optique comme la transmittance, la réflectance ou l'indice de réfraction.

Etant donné la flexibilité des matériaux polymériques organiques à divers points de vue, et en particulier par l'aptitude au traitement, ainsi que les avantages économiques de tels matériaux, il est souhaitable que des matériaux polymériques organiques fonctionnels en

tant que matériaux de stockage de l'information soient développés. Jusqu'à maintenant, des applications de matériaux organiques à des matériaux de stockage de l'information pour des mémoires optiques sont limitées à
5 des matériaux auxiliaires représentés par des liants dont certains comprennent un colorant absorbant la lumière laser. Bien que certains polymères organiques connus subissent des changements de certaines caractéristiques physiques comme la densité et l'indice de réfraction lorsqu'ils sont
10 chauffés au delà de la température de transition vitreuse ou du point de fusion, de tels polymères ne servent pas de matériaux pratiques de stockage en mode thermique.

La présente invention a pour objet un matériau polymérique organique qui subit un changement important
15 de la transmittance de la lumière ou de la couleur avec la température et qui soit utile comme matériau de stockage de l'information en mode thermique ou comme matériau de blindage de la lumière.

La présente invention offre une composition de
20 résine mélangée à plusieurs composants qui comprend une combinaison de premier et second polymères qui ont une solubilité mutuelle et dont le mélange présente un diagramme de phases où apparaît une température de solution critique inférieure et un troisième polymère qui a une
25 solubilité mutuelle, au moins partiellement, avec au moins l'un des premier et second polymères et qui remplit la fonction de contrôler la température de séparation des phases de la composition de résine à plusieurs composants.

L'invention part du phénomène se rapportant à la
30 solubilité mutuelle et à la séparation des phases dans certains mélanges de polymères organiques. Une attention particulière a été focalisée sur un type de systèmes de mélange binaire de polymères caractérisé en ce qu'il présente un diagramme de phases où apparaît une température
35 de solution critique inférieure (LCST). A de relativement basses températures, un mélange binaire de polymères du type LCST conserve une solubilité mutuelle et en

conséquence reste transparent. Cependant, à des températures élevées, le même mélange subit une séparation des phases et en conséquence devient opaque. En d'autres termes, un tel mélange a tendance à présenter un changement important de sa transmittance de la lumière par l'influence de l'énergie thermique. Cependant, des mélanges binaires du type LCST de polymères conventionnels ne sont pas attrayants en tant que matériaux de stockage de l'information pour certaines raisons, comme leur trop haute température de transition et la difficulté de les maintenir à un état coloré de manière souhaitable. La présente invention a été atteinte par la découverte que de tels inconvénients d'un mélange binaire de polymères du type LCST peuvent être évités en ajoutant un autre polymère qui a une solubilité mutuelle, ou une solubilité mutuelle partielle, avec au moins un composant du mélange binaire du type LCST.

Fondamentalement, une composition de résine selon l'invention est une composition de résine mélangée à trois composants, où chaque composant est un homopolymère ou copolymère organique. Les premier et second composants sont choisis de façon à produire un mélange du type LCST, et de préférence à produire un mélange normalement transparent. Par exemple, une combinaison d'un copolymère à base de fluorure de vinylidène et d'un polymère d'ester acrylique ou méthacrylique est très appropriée. Un mélange de ces deux sortes de polymères donne, par exemple, une feuille qui est incolore et transparente à la température ambiante. Lorsqu'elle est chauffée à une température donnée, la feuille perd presque soudainement sa transparence en raison de la séparation des phases du mélange de polymères et se colore en bleu, et à une température légèrement supérieure, la couleur bleue devient blanche. Par refroidissement, de tels changements sont réversibles. Selon l'invention, le mélange des deux composants est de plus mélangé à un polymère approprié tel qu'un polyvinyl ester. Lorsque le mélange à trois composants

résultant est chauffé, le phénomène de bleuissement commence à une température plus faible que dans le cas du mélange à deux composants et dure sur une certaine plage de températures jusqu'au changement final de couleur du bleu au blanc. En effet, dans le cas du chauffage du mélange à trois composants, une région de transition est clairement reconnaissable entre la région mutuellement soluble et transparente et la région opaque de séparation des phases. Par ailleurs, la température à laquelle la coloration en bleu commence peut être contrôlée arbitrairement en faisant varier la quantité du troisième composant du mélange. De plus encore, il est possible de rendre la transition de l'état mutuellement soluble à l'état de séparation des phases irréversible par refroidissement et en conséquence il est possible de fixer la couleur bleue ou blanche du mélange une fois chauffé, même à la température ambiante en utilisant un troisième composant en une quantité suffisante.

En vertu des caractéristiques ci-dessus décrites, une composition de résine à plusieurs composants selon l'invention est utile comme matériau de stockage de l'information en mode thermique et acquerra de l'importance dans le domaine de l'opto-électronique. L'écriture de l'information dans le support d'enregistrement en utilisant cette composition de résine peut être faite avec une énergie thermique relativement faible. Dans nos expériences d'enregistrement optique en utilisant un laser Nd:YAG, des disques formés de cette composition de résine ont présenté une coloration nette à la manière de petits points. Cette composition de résine est également utile comme matériau de blindage contre la lumière. Par exemple, des applications des compositions de résine à plusieurs composants selon l'invention se trouveront dans des mémoires à disque optique, des interrupteurs d'éclairage, des films de blindage de la lumière, des capteurs de température et des matériaux auto-régulés d'isolement contre la chaleur ou de retenue de la chaleur.

Une composition de résine selon l'invention peut se composer de plus de trois composants. Dans un tel cas, le ou les composants en plus des trois composants essentiels ci-dessus décrits doivent également être choisis
5 parmi des polymères ayant une solubilité mutuelle, ou bien une solubilité mutuelle partielle, avec au moins l'un des premier et second composants ci-dessus décrits.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci
10 apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple illustrant plusieurs modes de réalisation de l'invention et dans lesquels :

15 - la figure 1 est une illustration schématique d'un appareil de mesure de la transmittance de la lumière;

- les figures 2, 3 et 6 sont des graphiques montrant les relations entre la température et la transmittance de la lumière dans trois exemples de compositions
20 de résine à plusieurs composants selon l'invention, respectivement;

- la figure 4 est un graphique montrant la relation entre la quantité d'un polymère d'ester vinylique dans un exemple de compositions de résine selon l'invention
25 et la température à laquelle commence la coloration de la composition de résine; et

- la figure 5 est un graphique montrant la relation entre le rapport de mélange d'une composition de résine à deux composants ne faisant pas partie du cadre
30 de l'invention et la température à laquelle commence la coloration de la composition de résine.

Pour une composition de résine mélangée à plusieurs composants selon l'invention, les premier et second composants, dont chacun est un polymère ou un copolymère,
35 doivent être choisis de façon qu'un mélange de ces deux sortes de polymères ait une solubilité mutuelle et présente un diagramme de phases du type LCST. Par ailleurs, il est

souhaitable que le même mélange soit transparent ou semi-transparent lorsqu'il reçoit la forme d'un organe de manière souhaitable.

Une combinaison appropriée de deux sortes de polymères en tant que premier et second composants peut être choisie dans les combinaisons suivantes : chlorure de polyvinyle et un polyalkyl acrylate, un polyalkyl méthacrylate et un polyéthylène chloré, un polyalkyl acrylate et un copolymère à base de fluorure de vinylidène, un polyalkyl méthacrylate et un copolymère à base de fluorure de vinylidène, de la polyvinyl méthyl cétone et un copolymère à base de fluorure de vinylidène, du polystyrène et un polyalkyl vinyléther, du polycarbonate et de la polycaprolactone, un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et un caoutchouc chloré, et un polyalkyl acrylate et un polyvinyl nitrate.

Dans les combinaisons utilisant soit un polyalkyl acrylate ou un polyalkyl méthacrylate, l'acrylate ou méthacrylate d'alkyle peut être choisi parmi des n-alkyl esters d'acide acrylique ou méthacrylique, comme les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, n-amyle, n-hexyle, n-peptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-dodécyle, n-tétradécyle, n-hexadécyle et n-stéaryle et également parmi les acrylates ou méthacrylates d'isopropyle, isobutyle, t-butyle et hydroxyéthyle. Le polyalkyl acrylate ou méthacrylate n'est pas nécessairement un homopolymère et peut être un copolymère d'acrylates ou méthacrylates choisis parmi ceux ci-dessus nommés. Il est également possible d'employer un polymère d'une sorte différente d'acrylate ou de méthacrylate comme un acrylate ou méthacrylate de cyclohexyle, un acrylate ou méthacrylate de glycidyle, un acrylate ou méthacrylate d'allyle ou un acrylate ou méthacrylate de benzyle à la place d'un polyalkyl acrylate ou méthacrylate. Par ailleurs, il est possible d'utiliser un copolymère d'un acrylate ou d'un méthacrylate avec un comonomère courant comme par exemple

le styrène ou l'acrylonitrile.

Dans les combinaisons utilisant un copolymère à base de fluorure de vinylidène (VDF), le copolymère peut être choisi parmi des copolymères de VDF-trifluoroéthylène, des copolymères de VDF-tétrafluoroéthylène, des copolymères de VDF-hexafluoroisobutène, des copolymères de VDF-hexafluoroacétone, des copolymères de VDF-chlorotrifluoroéthylène, des copolymères de VDF-fluorure de vinyle, des copolymères de VDF-hexafluoropropène et des copolymères de VDF-trifluoroéthylène-fluorure de vinyle.

Dans une composition de résine à plusieurs composants selon l'invention, le troisième composant ou composant de contrôle est un polymère ou copolymère qui a une solubilité mutuelle ou une solubilité mutuelle partielle avec au moins l'un des premier et second composants ci-dessus décrits. Comme troisième composant, il est préférable d'utiliser un polymère d'un ester vinylique, qui peut être soit un composé aliphatique tel que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le caproate de vinyle, le caprylate de vinyle, le caprate de vinyle, le laurate de vinyle ou le stéarate de vinyle ou un composé aromatique tel que le benzoate de vinyle. Dans certains cas, il est également possible d'utiliser du polystyrène ou un copolymère de styrène avec de l'acrylonitrile.

Il est préférable que l'indice de réfraction du troisième composant choisi soit presque égal à l'indice de réfraction du mélange des premier et second composants et par conséquent tombe dans la gamme d'environ 1,35 à environ 1,6.

Dans une composition de résine à plusieurs composants selon l'invention, la quantité du troisième composant est variable sur une très large plage, qui est comprise entre 0,1 et 90% en poids de toute la composition de résine et de préférence entre 1 et 80% en poids de toute la composition de résine. Comme on l'a mentionné précédemment, il est possible que la composition de résine à

plusieurs composants contienne de plus au moins un polymère, dont chacun sert de composant supplémentaire de contrôle en combinaison avec le troisième composant. Dans un tel cas, la quantité totale des composants de contrôle contenant le troisième composant ci-dessus décrit est variable sur la gamme de 0,1 à 90% en poids, et de préférence de 1 à 80% en poids, de toute la composition de résine. Si on le souhaite, un agent plastifiant peut être ajouté à une composition de résine selon l'invention.

Une composition de résine à plusieurs composants selon l'invention peut être préparée par toute méthode connue de mélange pour préparer des compositions conventionnelles de résine thermoplastique. En effet, le mélange de tous les composants peut être accompli par une méthode de mélange en poudre, une méthode de mélange en phase fondue ou une méthode en solution mélangée en utilisant un solvant commun à tous les composants. La composition de résine mélangée est thermoplastique et peut recevoir une forme souhaitée comme un film ou une feuille par extrusion ou moulage. Une méthode préférée de production d'un film ou d'une feuille de haute transparence est une méthode consistant à couler en solution où une solution de la composition de résine mélangée, ou bien tous les composants de la composition de résine, dans un solvant organique commun à tous les composants, est appliquée sur une surface appropriée pour ainsi obtenir un film coulé.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

On a choisi du polyméthyl méthacrylate (PMMA) et un copolymère de 91 moles% de fluorure de vinylidène (VDF) et de 9 moles% d'hexafluoroacétone (HFA), comme premier et second composants qui doivent avoir une solubilité mutuelle. Un mélange de PMMA avec un copolymère de VDF-HFA, appelé P(VDF-HFA), présente un diagramme de phases du type LCST et est rapide en transition d'un état de phases

séparées à un état mutuellement soluble. Comme troisième composant, on a employé du polyvinyl acétate (PVAc).

Le mélange de ces trois composants a été accompli en dissolvant ensemble les trois sortes de polymères dans la méthyl éthyl cétone et en agitant bien la solution résultante. La quantité du troisième composant a été modifiée pour préparer sept sortes d'échantillons de mélange où les proportions de P(VDF-HFA):PMMA:PVAc étaient de 1:3:0,1 , 1:3:0,5, 1:3:1 , 1:3:2, 1:3:4, 1:3:8 et 1:3:16 en poids, respectivement. De chacune des sept sortes de solutions mélangées, on a formé un film coulé d'une épaisseur d'environ 100 μ m, par une méthode usuelle de revêtement en solution en utilisant un substrat en verre.

A diverses températures comprises entre environ 150°C et environ 280°C, la transmittance de la lumière de chaque mélange sous la forme d'une pellicule coulée a été mesurée en utilisant l'appareil montré sur la figure 1. Chaque échantillon 10 du film a été mis en sandwich entre deux feuilles de verre transparent 12 et une plaque de cuivre 14 a été placée sur le côté externe de chaque feuille de verre 12. Un réchauffeur en plaque 16 a été placé sur chaque plaque de cuivre 14, et une autre plaque de cuivre 18 a été placée sur chaque réchauffeur 16. Un trou 20 d'un diamètre de 5 mm a été percé à travers le feuilleteage des plaques de cuivre 14, 18 et du réchauffeur en plaque 16 de chaque côté de l'échantillon 10 du film de façon que les deux trous 20 soient en alignement axial et soient dirigés perpendiculairement à une zone centrale de l'échantillon 10 du film. Les plaques de cuivre 14, 18 ont été utilisées pour établir rapidement un équilibre thermique dans l'échantillon 10 du film lorsque l'on a excité les réchauffeurs 16. Le chiffre 22 indique un thermocouple. Une source de lumière blanche 24 et une cellule photoconductrice 26 de CdS ont été agencées sur l'axe des trous 20. Pour chaque échantillon de film 10, la transmittance de la lumière a été mesurée tandis que la température était graduellement élevée puis

graduellement abaissée.

La figure 2 montre le résultat de la mesure de transmittance sur le film du mélange à 1:3:0,1 de P(VDF-HFA)/PMMA/PVAc. La flèche vers le haut indique un refroidissement et la flèche vers le bas un chauffage. Initialement, le film était incolore et transparent. La transmittance a baissé de manière nette tandis que la température a été élevée au delà d'environ 230°C et le film a rapidement pris une couleur bleue. tandis que l'on a continué à élever la température, la couleur bleue s'est transformée en une couleur blanche. Lorsque le film blanchi a été refroidi, il a subi un changement presque inverse de la couleur blanche à la couleur bleue puis à une transparence incolore. Cependant, cette réversibilité des changements de couleur n'a pas été observée sur les films des mélanges contenant des quantités relativement importantes de PVAc. Par exemple, la figure 3 montre le résultat de la mesure de transmittance sur le film du mélange à 1:3:4 de P(VDF-HFA)/PMMA/PVAc. Dans ce cas, le film a conservé une couleur blanche lorsqu'il a été chauffé une fois jusqu'à environ 200°C puis refroidi. lorsque le chauffage a été terminé à environ 150°C et que le film a été refroidi à partir de cette température, il est resté bleu.

On a chauffé les sept sortes essayées d'échantillons bleuis à différentes températures comme le montre la figure 4, où la température de bleuissement est représentée en ordonnées en fonction du pourcentage pondéral de PVAc dans chaque mélange de P(VDF-HFA), PMMA et PVAc. Dans chaque mélange, le rapport pondéral de P(VDF-HFA) à PMMA était de 1:3 comme on l'a mentionné précédemment. Le graphique de la figure 4 indique que la température de bleuissement, ou la température à laquelle commence un changement de couleur induit thermiquement, dépend de manière significative de la quantité du troisième composant (PVAc dans cet exemple) dans une composition de résine mélangée selon l'invention et par conséquent peut être

préétablie de manière souhaitable dans une plage assez large telle que 135°C à 245°C.

REFERENCE 1

Le copolymère de VDF-HFA (91:9 en moles) utilisé à l'Exemple 1 a été mélangé à PMMA à diverses proportions dans la méthyl éthyl cétone, et chaque mélange a reçu la forme d'un film coulé par la même méthode qu'à l'Exemple 1. En effet, ces mélanges ne contenaient pas PVAc ou tout autre "troisième composant". Initialement, les films de ces mélanges étaient incolores et transparents et un chauffage a forcé les films à subir un abaissement de la transmittance de la lumière et à prendre une couleur bleue à différentes températures selon la proportion du mélange. La figure 5 montre la relation entre la quantité de P(VDF-HFA) dans le mélange et la température de bleuissement. Comme on peut le voir sur la figure 5, à chaque proportion de mélange, la température de bleuissement ou la température de transition en ce qui concerne la transmittance de la lumière était supérieure à environ 245°C. Par ailleurs, chaque mélange avait une transition très rapide d'un état de phases séparées à un état mutuellement soluble et a présenté une réversibilité thermique de cette transition. Par conséquent, il était impossible de fixer la couleur bleue ou blanche de ces mélanges.

EXEMPLE 2

PMMA et un copolymère de 54 moles% de VDF et 46 moles% de trifluoroéthylène (TFE) ont été utilisés comme premier et second composants, et PVAc comme troisième composant. Le mélange de ces trois composants a été accompli de la même manière qu'à l'Exemple 1 pour obtenir des échantillons de mélange différents par les proportions de mélange. Chaque échantillon de mélange a été formé en un film coulé d'une épaisseur d'environ 100 µm, et le film a été soumis à la mesure de la transmittance de la lumière aux conditions de chauffage et de refroidissement décrites à l'Exemple 1.

La figure 6 montre le résultat de la mesure de

transmittance sur le film du mélange à 1:2:5 (en poids) de P(VDF-TFE)/PMMA/PVAc. Initialement, le film était incolore et transparent. Lorsqu'on l'a chauffé, le film a bleui puis a blanchi. Lorsqu'on l'a refroidi, les changements de couleur étaient irréversibles. Comme on le comprendra par une proche ressemblance entre les courbes de la figure 6 et les courbes de la figure 3, il était possible de fixer la couleur des films de P(VDF-TFE)/PMMA/PVAc en bleu ou en blanc en établissant de manière appropriée la température de chauffage selon les proportions de mélange.

Des résultats semblables ont été obtenus également lorsque l'on a utilisé le polyvinyl propionate à la place de PVAc.

15

EXEMPLE 3

Le copolymère de VDF-HFA (91:9 en moles) utilisé à l'Exemple 1 et du polyéthyl acrylate ont été employés comme premier et second composants, et PVAc comme troisième composant. Ces trois composants ont été mélangés à diverses proportions et chaque mélange a été formé en un film coulé par le même procédé qu'à l'Exemple 1. Les films obtenus étaient incolores et transparents. La mesure de la transmittance de la lumière par la méthode décrite à l'Exemple 1 a révélé que les échantillons de mélange préparés à l'Exemple 3 étaient analogues aux mélanges de l'Exemple 1 par la manière de la dépendance à la température de la transmittance et également par la tendance à des changements de couleur. il a été possible de fixer la couleur des échantillons du mélange en bleu ou en blanc en ajustant par corrélation les proportions de mélange et la température de chauffage.

20
25
30

EXEMPLE 4

On a choisi le polyméthyl vinyl éther (PMVE) et le polystyrène (PSt) comme premier et second composants. Un mélange de PMVE avec PSt a une solubilité mutuelle et présente un diagramme de phases du type LCST. Comme troisième composant, on a employé un copolymère de 30 moles%

35

d'acrylonitrile (AN) avec 70 moles% de styrène (St).

D'abord, ces trois types de polymères ont été dissous ensemble dans le tétrahydrofurane à des proportions prédéterminées et l'on a bien agité la solution résultante.

- 5 Les proportions testées de PMVE:PSt:V(AN-St) étaient de 1:1:0,5 et 1:1:1 en poids. A partir de chacune des deux sortes de solutions mélangées, on a formé un film coulé d'une épaisseur d'environ 100 μ m, par une méthode de revêtement en solution en utilisant un substrat en verre.
- 10 Les films obtenus étaient incolores et transparents. La mesure de la transmittance de la lumière par la méthode décrite à l'Exemple 1 a révélé que les effets du chauffage et du refroidissement sur la transmittance et la couleur des mélanges de PMVE/PSt/P(AN-St) ressemblaient aux effets
- 15 observés à l'Exemple 1. Lorsque l'on a chauffé le mélange, les échantillons ont bleui puis blanchi et les changements de couleur étaient irréversibles par refroidissement. Il a été possible de préétablir de manière souhaitable la température à laquelle commence le changement de couleur
- 20 bleuissante dans la gamme d'environ 110°C à environ 150°C en contrôlant la quantité du copolymère AN-St dans la composition de résine mélangée. Il a également été possible de fixer la couleur de la composition de résine mélangée en bleu ou en blanc en établissant de manière appropriée
- 25 la température de chauffage.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition de résine mélangée à plusieurs composants, caractérisée en ce qu'elle comprend :

une combinaison de premier et second polymères
5 qui ont une solubilité mutuelle et dont le mélange présente un diagramme de phases où apparaît une température de solution critique inférieure, et

un troisième polymère qui a une solubilité mutuelle, au moins partiellement, avec au moins l'un
10 desdits premier et second polymères et qui remplit la fonction de contrôler la température de séparation des phases de la composition de résine à plusieurs composants.

2.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la combinaison précitée
15 de premier et second polymères est choisie dans le groupe consistant en combinaisons de chlorure de polyvinyle et un polyalkyl acrylate, combinaisons d'un polyalkyl méthacrylate et d'un polyéthylène chloré, combinaisons d'un polyalkyl acrylate et d'un copolymère à base de fluorure
20 de vinylidène, combinaisons d'un polyalkyl méthacrylate et d'un copolymère à base de fluorure de vinylidène, combinaisons de polyvinyl méthyl cétone et d'un copolymère à base de fluorure de vinylidène, combinaisons de polystyrène et de polyalkyl vinyl éther, combinaisons
25 de polycarbonate et de polycaprolactone, combinaisons d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et d'un caoutchouc chloré et combinaisons d'un polyalkyl acrylate et de polyvinyl nitrate.

3.- Composition de résine selon la revendication 1,
30 caractérisée en ce que le polyalkyl acrylate précité est choisi dans le groupe consistant en homopolymères et copolymères d'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-propyle, acrylate d'isopropyle, acrylate de n-butyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de t-butyle,
35 acrylate de n-amyle, acrylate de n-hexyle, acrylate de

n-peptyle, acrylate de n-octyle, acrylate de n-nonyle, acrylate de n-décyle, acrylate de n-dodécyle, acrylate de n-tétradécyle, acrylate de n-hexadécyle, acrylate de n-stéaryle et acrylate d'hydroxyéthyle,

5 le polyalkyl méthacrylate précité étant choisi dans le groupe consistant en homopolymères et copolymères de méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de n-propyle, méthacrylate d'isopropyle, méthacrylate de n-butyle, méthacrylate d'isobutyle,
10 méthacrylate de t-butyle, méthacrylate de n-amyle, méthacrylate de n-hexyle, méthacrylate de n-peptyle, méthacrylate de n-octyle, méthacrylate de n-nonyle, méthacrylate de n-décyle, méthacrylate de n-dodécyle, méthacrylate de n-tétradécyle, méthacrylate de n-hexadécyle,
15 méthacrylate de n-stéaryle et méthacrylate d'hydroxyéthyle.

4.- Composition de résine selon la revendication 2, caractérisée en ce que le copolymère à base de fluorure de vinylidène précité est choisi dans le groupe consistant en copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoro-
20 éthylène, copolymères de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène, copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluorosiobutène, copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoroacétone, copolymères de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène, copolymères
25 de fluorure de vinylidène et de fluorure de vinyle, copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène et copolymères de fluorure de vinylidène, de trifluoroéthylène et de fluorure de vinyle.

5.- Composition de résine selon la revendication 2, caractérisée en ce que le troisième polymère précité est
30 un polymère d'un ester vinylique.

6.- Composition de résine selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'ester vinylique précité est choisi dans le groupe consistant en acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, caproate de
35 vinyle, caprylate de vinyle, caprate de vinyle, laurate

de vinyle, stéarate de vinyle et benzoate de vinyle.

7.- Composition de résine selon la revendication 2, caractérisée en ce que le troisième polymère précité est du polystyrène.

5 8.- Composition de résine selon la revendication 2, caractérisée en ce que le troisième polymère précité est un copolymère de styrène et d'acrylonitrile.

9.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que le troisième polymère précité
10 atteint 0,1 à 90% en poids de la composition de résine.

10.- Composition de résine selon la revendication 9, caractérisée en ce que le troisième polymère précité atteint 1 à 80% en poids de la composition de résine.

15 11.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la combinaison précitée est une combinaison de polyméthyl méthacrylate et d'un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoroacétone, et le troisième polymère précité est du
20 polyvinyl acétate.

12.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la combinaison précitée est une combinaison de polyéthyl acrylate et d'un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoro-
25 acétone et le troisième polymère précité est le polyvinyl acétate.

13.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la combinaison précitée est une combinaison de méthacrylate de méthyle
30 et d'un copolymère de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène, et le troisième polymère précité est un polyvinyl ester choisi dans le groupe consistant en polyvinyl acétate et polyvinyl propionate.

14.- Composition de résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que la combinaison précitée est une combinaison de polystyrène et de
35 polyméthyl vinyl éther et le troisième polymère précité est un copolymère de styrène et d'acrylonitrile.

FIG. 1

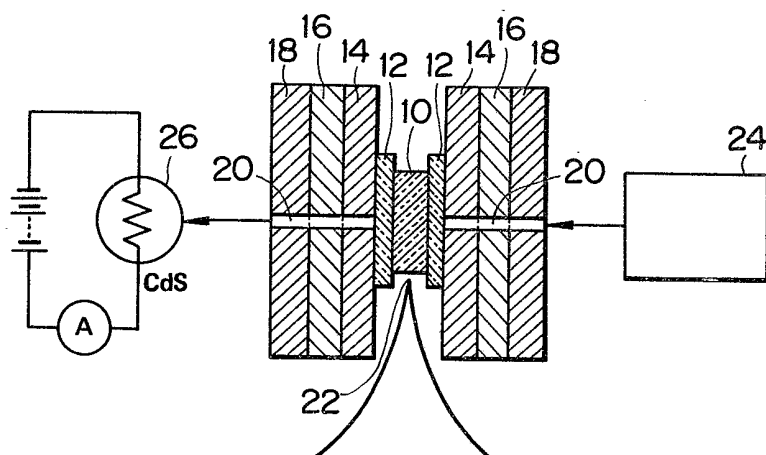


FIG. 2

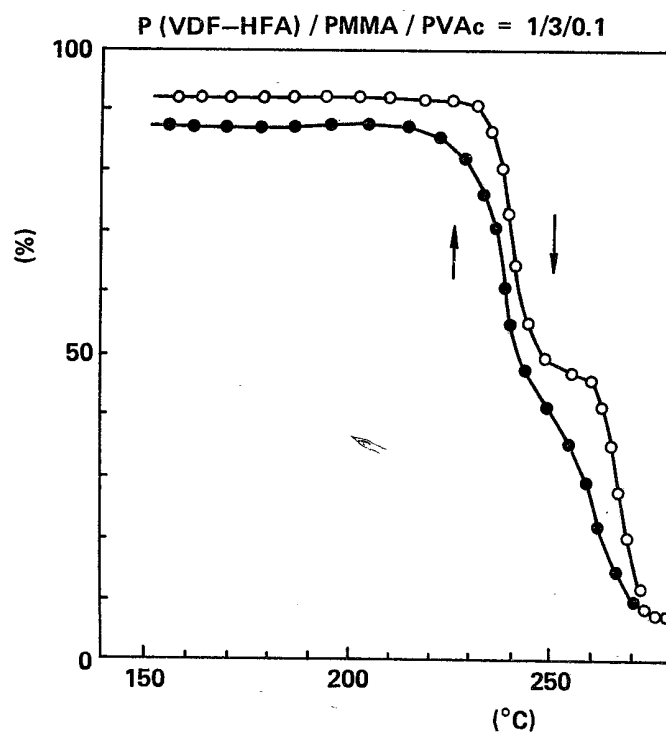


FIG.3

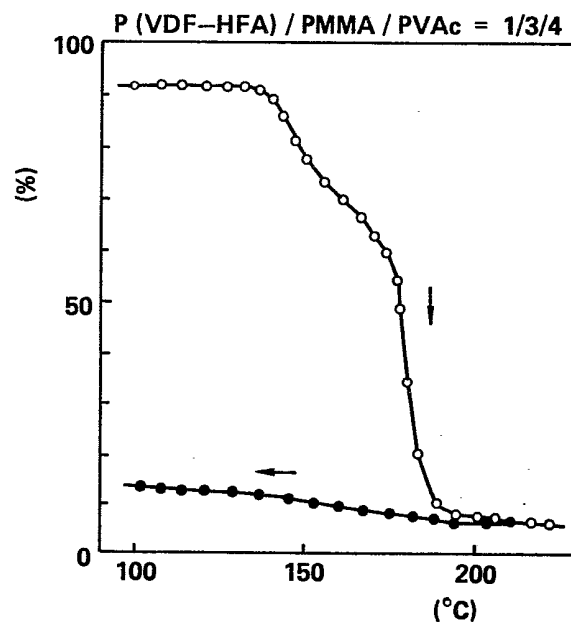


FIG.4

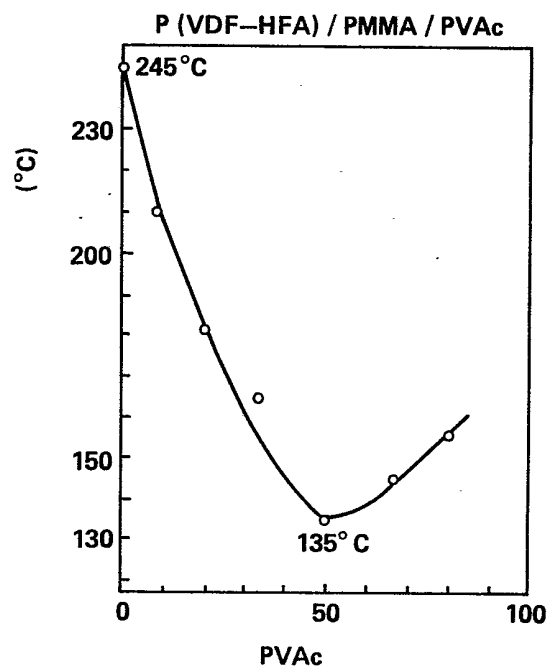


FIG.5

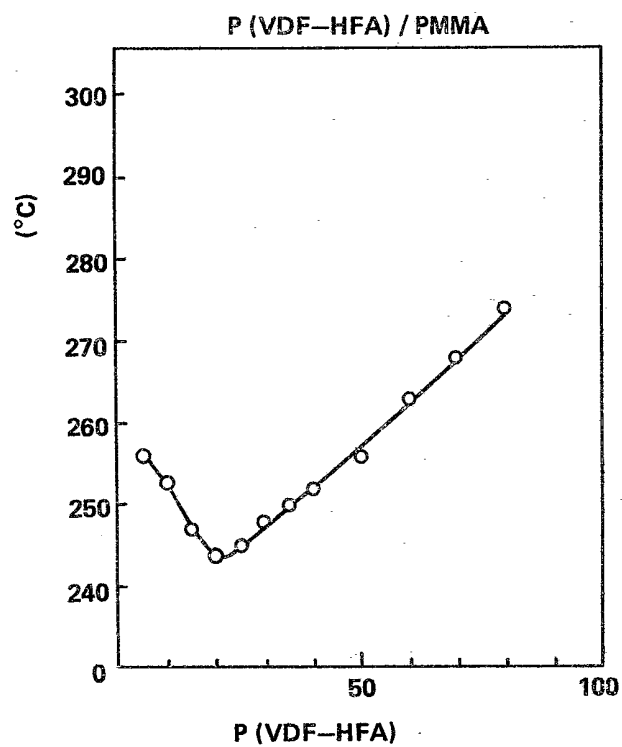


FIG.6

