

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 535 331

②① N° d'enregistrement national :

82 18157

⑤① Int Cl³ : C 08 L 27/16; C 08 K 5/43, 5/52.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29 octobre 1982.

③③ Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 18 du 4 mai 1984.

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

⑦① Demandeur(s) : PCUK PRODUITS CHIMIQUE UGINE
KUHLMANN. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Jean Blaise.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Claude Foiret.

⑤④ Polyfluorure de vinylidène possédant des propriétés au choc améliorées.

⑤⑦ Polyfluorure de vinylidène possédant des propriétés au
choc améliorées caractérisé en ce qu'on lui additionne un
plastifiant choisi parmi les phosphates organiques et les sulfo-
namides de formules générales respectives :

$OP(OR)_3$
et $R-SO_2NH-R'$

dans lesquelles R et R', identiques ou différents, sont des
restes hydrocarbonés alkyles ou aryles contenant au plus
20 atomes de carbone.

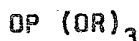
FR 2 535 331 - A1

La présente invention concerne un polyfluorure de vinylidène (PVDF) possédant des propriétés au choc améliorées grâce à l'addition d'un plastifiant choisi parmi des phosphates organiques et des sulfonamides.

5 On sait que le PVDF possède un ensemble de propriétés excellentes telles que stabilité thermique, résistance aux agents chimiques, température d'utilisation élevée. Par contre, sa résistance aux chocs, particulièrement à basse température est médiocre ; l'association au PVDF d'un plasti-
10 fiant du type phosphate organique ou sulfonamide permet d'améliorer très sensiblement cette propriété et cela non seulement à température ambiante, mais encore à basse température.

Les phosphates organiques qui conviennent sont de formule générale

15



dans laquelle R est un reste hydrocarboné alkyle ou aryle contenant de préférence 2 à 12 atomes de carbone et mieux 3 à 10.

Le phosphate, comportant ou non des pontages éthers,
20 est de préférence choisi parmi ceux non totalement miscibles à l'eau. A titre d'exemple, on peut citer : le phosphate de triphényle, le phosphate de tributyle, le phosphate de tributoxy éthyle ou de tributoxy éthoxy éthyle.

Les sulfonamides qui conviennent sont de formule
25 générale



dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont des restes hydrocarbonés alkyle ou aryle contenant de préférence 5 à 20 atomes de carbone. Comme sulfonamides répondant à
30 l'objet de l'invention, on peut citer par exemple : les

sulfonamides dérivées d'acide p.toluènesulfonique, de lauryl-amine, de tridécylamine.

Le plastifiant est mélangé au PVDF en poudre dans les conditions et selon les méthodes habituelles à ces types
5 de préparation de thermoplastique plastifié. Les quantités de plastifiant à introduire sont en pratique comprises entre 3 et 25 % en poids du mélange PVDF-plastifiant. Les valeurs ne peuvent être données qu'à titre indicatif, la valeur inférieure dépendant essentiellement de l'évolution du résultat
10 souhaitable et la valeur supérieure dépendant de la quantité maximum absorbable de plastifiant par le PVDF sans risque d'exsudation ultérieure.

La présence du plastifiant n'exclut pas l'incorporation au mélange de charges, compatibles avec la stabilité
15 du PVDF, en particulier l'oxyde de zinc. De telles charges peuvent même être recommandées dans certains cas pour éviter dans le mélange un quelconque effet de dégradation thermique lors des moulages.

Les exemples suivants, sans caractère limitatif,
20 illustrent seulement l'invention.

Les essais de résistance au choc Izod entaillé ont été effectués suivant la norme ASTM D 256, chaque essai ayant porté sur au moins 10 éprouvettes.

EXEMPLE 1

25 Suivant les quantités précisées dans le tableau ci-dessous, on effectue dans un mortier un prémélange avec du phosphate de tributoxy éthyle, de l'oxyde de zinc qualité pigment, et environ la moitié du poids total à mettre en oeuvre de poudre de PVDF de densité 0,4 et d'indice de fluidité de
30 0,5 g/10 min. obtenu avec l'appareil décrit dans la norme ASTM D 1238 à 250°C sous 10 Kg. Le prémélange est ensuite placé dans un cube mélangeur avec la quantité complémentaire de

- 4 -

	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nbre d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m		
	Essai	PVDF Total	Zn O		Phosphate	+ 23°C	- 30°C
5	1	100	0	0	I	412	42
	2	100	0	0	II	407	115
	3	100	3	0	I	371	61
	4	100	3	0	II	425	68
10	5	95	3	5	I	551	150
	6	95	3	5	II	703	106
	7	90	3	10	I	695	245
	8	90	3	10	II	765	158
	9	92,5	3	7,5	I	740	130
	10	92,5	3	7,5	II	823	250

15 Les essais 1 à 4 sont donnés à titre comparatif.

Des essais sont effectués dans les conditions générales précédentes mais à partir d'un PVDF en poudre, de densité 0,5 et d'indice de fluidité de 10 g/10 min. Les formulations complètes et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau

20 ci-dessous.

	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nb're d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m		
	Essai	PVDF Total	Zn O		Phosphate	+ 23°C	- 30°C
25	11	100	0	0	II	260	80
	12	100	3	0	II	138	37
	13	90	3	10	I	810	172
	14	90	3	10	II	713	147

EXEMPLE 2

30 On reprend les conditions de l'exemple 1 mais avec

- 5 -

un mélange de phosphate de tributoxy éthoxy éthyle, d'oxyde de zinc et de PVDF en poudre, de densité 0,4 et de fluidité de 0,5 g/10 min.

Le phosphate de tributoxy éthoxy éthyle est préparé de la façon suivante.

Dans un réacteur agité on introduit 360 g de butyl diglycol ; on chauffe à 40° et on coule 85 g d'oxychlorure de phosphore POCl_3 en maintenant la température à 40°C, puis on laisse réagir 15 minutes à 40°C en mettant le réacteur sous pression réduite ; on chauffe ensuite à 85-90°C en maintenant sous pression réduite pendant 2 h. On reprend à l'eau alcalinisée à NaOH ; on extrait le phosphate de tributoxy éthoxy éthyle du milieu au tétrachlorure de carbone que l'on élimine ensuite sous vide à 80°C.

Les formulations complètes et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Essai	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nbre d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m	
	PVDF Total	Zn O	Phosphate		+ 23°C	- 30°C
1	90	3	10	I	642	169
2	90	3	10	II	772	180

EXEMPLE 3

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais avec un mélange de paratoluène sulfonamide dérivée de laurylamine, éventuellement d'oxyde de zinc et de PVDF de densité 0,4 et d'indice de fluidité 0,5 g/10 min.

Les formulations complètes et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nbre d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m		
	Essai	PVDF Total	Zn O		Sulfonamide	+ 23°C	- 30°C
5	1	100	0	0	I	412	42
	2	100	0	0	II	407	115
	3	100	3	0	I	371	61
	4	100	3	0	II	425	68
10	5	90	0	10	I	755	124
	6	90	0	10	II	893	147
	7	90	3	10	I	785	140
	8	90	3	10	II	948	168

Les exemples 1 à 4 sont donnés à titre comparatif.

Pour mémoire, la sulfonamide est préparée comme ci-
15 après.

Dans un réacteur agité muni d'un réfrigérant, on introduit : 370,8 g de laurylamine, 457,7 g de chlorure de paratoluène sulfonyl, 254,4 g de carbonate de sodium, 3000 g d'eau. Les réactifs sont chauffés, sous agitation, à 80°C et
20 maintenus agités 2 heures à cette température. Après soutirage, on décante la phase aqueuse. La phase organique est reprise par le chloroforme et lavée à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sous pression réduite à 90°C jusqu'à poids constant.

Un autre essai a été effectué dans les mêmes condi-
25 tions avec un PVDF de densité 0,5 et d'indice de fluidité de 0,5 g/10 min.

La formulation complète et les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

Essai	Mélange en parties poids		Mise en oeuvre Nb d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m		
	PVDF Total	Sulfonamide		+ 23°C	- 30°C	
5	9	100	0	II	260	80
	10	90	10	II	792	106

L'essai 9 est donné à titre comparatif.

EXEMPLE 4

On reprend les conditions de l'exemple 1, mais avec
10 un mélange de paratoluène sulfonamide dérivée de tridécylamine,
éventuellement d'oxyde de zinc et de PVDF de densité 0,4 et
d'indice de fluidité 0,5 g/10 min.

Les formulations complètes et les résultats obtenus
sont donnés dans le tableau ci-après.

15		Mélange en parties poids			Mise en oeuvre	Résistance au choc	
	Essai	PVDF Total	Zn O	Sulfonamide	Nbre d'injec.	IZOD en J/m	
						+ 23°C	- 30°C
20	1	95	0	5	I	676	117
	2	95	0	5	II	714	127
	3	90	0	10	I	876	146
	4	90	0	10	II	976	160
	5	85	0	15	I	951	171
	6	85	0	15	II	996	200
25	7	90	3	10	I	899	159
	8	90	3	10	II	1012	182

Pour mémoire, la sulfonamide est préparée comme
ci-après.

Dans un réacteur agité muni d'un réfrigérant, on introduit 80 g de tridécylamine, 91,5 g de chlorure de para-toluène sulfonyle, 102 g de carbonate de sodium, 600 g d'eau. L'ensemble agité est porté à 80°C et maintenu sous agitation 5 1 heure à cette température. Après soutirage, on décante la phase aqueuse. La phase organique est reprise dans son volume de chloroforme, puis lavée à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sous pression réduite à 90°C jusqu'à poids constant.

Un autre essai a été effectué dans les mêmes conditions avec un PVDF de densité 0,5 et d'indice de fluidité de 10 g/10 min.

La formulation complète et les résultats obtenus sont donnés ci-dessous.

Essai	Mélange en parties poids		Mise en oeuvre Nb d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m	
	PVDF Total	Sulfonamide		+ 23°C	- 30°C
9	90	10	II	802	135

EXEMPLE 5

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais avec un mélange de phosphate de triphényle, de PVDF en poudre et éventuellement d'oxyde de zinc.

Le PVDF choisi possède une densité de 0,4 et une fluidité de 0,5 g/10 min.

Les formulations complètes et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Essai	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nbre d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m	
	PVDF Total	Zn O	Phosphate		+ 23°C	- 30°C
1	100	3	0	II	425	68
2	90	3	10	II	609	68
3	80	0	20	II	594	104

L'essai 1 rappelle à titre comparatif l'essai 4 de l'exemple 1.

10 EXEMPLE 6

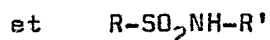
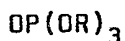
On reprend les conditions de l'exemple 1, mais avec un mélange de phosphate de tributyle, d'oxyde de zinc et de PVDF en poudre, de densité 0,4 et de fluidité 0,5 g/10 min.

Les formulations complètes et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Essai	Mélange en parties poids			Mise en oeuvre Nbre d'injec.	Résistance au choc IZOD en J/m	
	PVDF Total	Zn O	Phosphate		+ 23°C	- 30°C
1	90	3	10	II	674	143
2	80	3	20	II	610	386

REVENDEICATIONS

- 1 - Polyfluorure de vinylidène possédant des propriétés au choc améliorées caractérisé en ce qu'on lui additionne un plastifiant choisi parmi les phosphates organiques et les
5 sulfonamides de formules générales respectives



dans lesquelles R et R', identiques ou différents, sont des restes hydrocarbonés alkyles ou aryles contenant au plus 20
10 atomes de carbone.

- 2 - Polyfluorure de vinylidène selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient un phosphate organique dont le reste alkyle ou aryle contient de 2 à 12 atomes de carbone.
- 3 - Polyfluorure de vinylidène selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il contient une sulfonamide dont les restes alkyle ou aryle contiennent de 5 à 20 atomes de carbone.
- 4 - Polyfluorure de vinylidène selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il contient 3 à 25 % en poids de plastifiant du mélange polyfluorure de vinylidène-plastifiant.
- 20 5 - Polyfluorure de vinylidène selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il contient une charge minérale.