

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 634 489**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 09717**

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 L 27/06, 29/04, 27/08 (B 29 D 7/01,
22/00, 23/00; C 08 L 27/06, 77:12; B 29 K 27:00, 27:06).

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 19 juillet 1989.

③0 Priorité : JP, 19 juillet 1988, n° 179395/1988.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 4 du 26 janvier 1990.

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

⑦1 Demandeur(s) : *NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KA-
BUSHIKI KAISHA, société de droit japonais. — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Hiroshi Takida ; Teruo Iwanami.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Malémont.

⑤4 Composition comprenant une résine thermoplastique à teneur en halogène, un polymère d'alcool vinylique et un polyestéramide.

⑤7 Cette invention concerne une composition de résine ther-
moplastique à teneur en halogène comprenant une résine
thermoplastique à teneur en halogène A, un polymère d'alcool
vinylique apte à être moulé à l'état fondu B, et un polyesté-
ramide C, les proportions de B et C étant respectivement de 0,1
à 100 parties en poids et de 0,1 à 10 parties en poids, sur la
base de 100 parties en poids de A. Le composant C améliore
la compatibilité entre les composants A et B.

FR 2 634 489 - A1

1
"Composition comprenant une résine thermoplastique à teneur en
halogène, un polymère d'alcool vinylique et un polyesteramide"

La présente invention porte sur une composition de
résine thermoplastique à teneur en halogène, qui est
excellente en ce qui concerne l'aptitude au traitement,
5 l'aspect, la résistance, l'hydrophilie, la résistance à
l'huile et aux solvants et la propriété de barrière aux gaz.

Les résines thermoplastiques à teneur en halogène,
représentées par le poly(chlorure de vinyle), non seulement
sont relativement bon marché, mais encore présentent une
10 excellente clarté et d'excellentes propriétés mécaniques, et
elles sont donc utilisées dans une diversité d'applications,
telles que films, feuilles, tuyaux flexibles, récipients
souples, tissus enduits, cuir artificiel, bâches
imperméables, semelles de chaussures, éponges, gaines de
15 fils électriques, accessoires ménagers, etc.

Ayant les avantages mentionnés ci-dessus d'une
part, les résines thermoplastiques à teneur en halogène
présentent d'autre part les inconvénients de ne pas être
satisfaisantes en ce qui concerne l'aptitude au traitement,
20 l'hydrophilie, la résistance à l'huile et aux solvants, la
propriété de barrière aux gaz et l'adhésivité aux substrats.

Afin d'améliorer l'aptitude au traitement,
l'hydrophilie et les autres propriétés des résines
thermoplastiques à teneur en halogène, il a été mis en
25 pratique de réaliser un mélange de polymères entre ces
résines et une résine modificatrice, telle qu'un copolymère
éthylène-acétate de vinyle hydrolysé.

A titre d'exemple, la demande de brevet japonais
KOKAI n° 69 955/1977 décrit une composition pour emballages
30 formant barrière, à base de poly(chlorure de vinyle),
comprenant essentiellement un mélange d'un polymère de
chlorure de vinyle et d'un copolymère éthylène-alcool
vinylique, dont la proportion est de 10 à 30 pour cent en
poids sur la base du polymère de chlorure de vinyle.

35 La demande de brevet japonais KOKAI
n° 238 345/1985 décrit une composition de résine comprenant

(a) une résine thermoplastique (comprenant du poly(chlorure de vinyle)), (b) un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé, et (c) un sel ou un oxyde contenant au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les éléments des Groupes I, II et III de la Classification Périodique des Eléments, et mentionne que cette composition présente une compatibilité remarquablement améliorée

Cependant, bien que l'addition d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé à une résine thermoplastique à teneur en halogène conduise à des améliorations de l'hydrophilie, de la résistance à l'huile et aux solvants et de la propriété de barrière aux gaz, la faible compatibilité propre des deux résines rend difficile le moulage en grande série et, de plus, les produits pouvant être obtenus à partir de ces résines par moulage en fusion renferment des matières étrangères, posent des problèmes de changement de couleur et ont des propriétés mécaniques médiocres.

La composition selon la demande de brevet japonais KOKAI n° 238 345/1985 dont il est question ci-dessus présente une compatibilité améliorée, mais le degré d'amélioration par l'addition d'un sel ou d'un oxyde présente sa propre limite et il y a encore beaucoup de possibilité d'amélioration.

Le but de la présente invention est de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus par l'emploi d'un agent améliorant la compatibilité, du type polymère, en ajoutant un polymère d'alcool vinylique à une résine thermoplastique à teneur en halogène pour en améliorer les propriétés.

La présente invention porte donc sur une composition thermoplastique à teneur en halogène, comprenant une résine thermoplastique à teneur en halogène (A), un polymère d'alcool vinylique apte à être moulé à l'état fondu (B), et un polyesteramide (C), les proportions de (B) et (C) étant respectivement de 0,1 à 100 parties en poids et de 0,1 à 10 parties en poids, sur la base de 100 parties en poids de (A). La présente invention est décrite plus en détail ci-après.

Résine thermoplastique à teneur en halogène (A)

Comme exemples de résine thermoplastique à teneur en halogène (A), on peut mentionner les résines de poly(chlorure de vinyle), les résines de poly(chlorure de vinylidène), le polyéthylène chloré, le polypropylène chloré, les copolymères éthylène-acétate de vinyle chlorés et le polyéthylène chlorosulfoné. Sont particulièrement utiles les résines de type poly(chlorure de vinyle), autrement dit, les homopolymères du chlorure de vinyle et les copolymères du chlorure de vinyle avec d'autres comonomères.

Polymère d'alcool vinylique (B)

Le polymère d'alcool vinylique (B) comprend, entre autres, les homopolymères et les copolymères de l'alcool vinylique, aptes à être moulés à l'état fondu, tels que les alcools polyvinyliques ayant des degrés de polymérisation relativement faibles, les hydrolysats partiels de poly(acétate de vinyle), les produits de post-modification (acétalisés, cétales et cyanoéthérés) des alcools polyvinyliques, et les copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle avec des monomères copolymérisables (par exemple, oléfiniques, telles que éthylène, propylène, α -octène et α -dodécène, acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, nitriles, amides et anhydride partiels ou complets, acides sulfoniques insaturés et leurs sels, et esters vinyliques autres que l'acétate de vinyle). Cependant, il doit être entendu que la proportion du monomère ou des monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle ne doit pas représenter plus de 30 pour cent en moles, excepté que, dans le cas de l'éthylène, sa proportion ne doit pas dépasser 75 pour cent en moles.

Parmi les polymères mentionnés ci-dessus, un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé, ayant une teneur en éthylène de 20 à 75 pour cent en moles (de préférence de 25 à 60 pour cent en moles) et dont le degré de saponification de l'acétate de vinyle n'est pas inférieur à 50 pour cent en moles (de préférence, non
5 inférieur à 70 pour cent en moles) est le plus utile. Les polymères de l'alcool vinylique en dehors de la composition de copolymère ci-dessus ne conviennent pas en ce qui concerne le potentiel d'amélioration des propriétés de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A). Il doit
10 également être entendu que, pour autant que la plage de composition de copolymère qui est mentionnée ci-dessus soit satisfaite, le polymère d'alcool vinylique (B) peut contenir d'autres comonomères en proportions mineures.

Parmi ces polymères d'alcool vinylique (B), un
15 polymère d'alcool vinylique, à faible teneur en cendres et à faible teneur en métaux alcalins, présentant un point de fusion ne dépassant pas 200°C et des teneurs en cendres et en métaux alcalins ne dépassant pas certaines limites, est particulièrement utile.

20 Etant donné que la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est généralement moulée à une température non supérieure à 200°C, tout polymère d'alcool vinylique (B) avec un point de fusion dépassant 200°C ne sera pas complètement dispersé dans (A), et, par conséquent, les
25 propriétés physiques du produit résultant peuvent ne pas être entièrement satisfaisantes.

De plus, si la teneur en cendres et la teneur en métaux alcalins de (B) dépassent une certaine limite, la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) et le poly-
30 esteramide (C) qui sera décrit ci-après sont susceptibles de subir un changement de couleur et une décomposition.

On peut, de manière générale, préparer le copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé en
hydrolysant (saponifiant) un copolymère d'acétate de
35 vinyle à l'aide d'un catalyseur alcalin. Cependant, l'eau industrielle et les réactifs industriels utilisés contiennent généralement des sels métalliques comme impuretés et le

catalyseur de saponification (un hydroxyde de métal alcalin) reste sous forme d'acétate de métal alcalin après la réaction, avec le résultat que de telles impuretés et l'acétate de métal alcalin tendent à être contenus dans le polymère saponifié séparé par précipitation et par filtration du mélange réactionnel de saponification. Bien que cela dépende de divers facteurs, tels que la teneur en comonomère de la résine, le degré de saponification, les conditions de la réaction de saponification, etc., les teneurs en cendres et en métaux alcalins du copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé ainsi obtenu sont habituellement respectivement d'environ 5 000 à 50 000 ppm et d'environ 4 000 à 40 000 ppm.

Dans la production d'un alcool polyvinylique ou d'un produit de post-modification d'un alcool polyvinylique, un acide ou un alcali est utilisé comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse. Dans le cas d'un catalyseur acide, un hydroxyde ou un carbonate métallique est utilisé dans l'opération de neutralisation après l'hydrolyse, de sorte qu'une quantité substantielle de métal alcalin est également présente dans les produits.

L'expression «teneur en cendres» est utilisée ici pour désigner la valeur trouvée de la façon suivante. Le copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé est séché, repris dans une cuvette d'évaporation en platine, et carbonisé à l'aide d'un dispositif de chauffage électrique et d'un brûleur à gaz. La résine carbonisée est alors placée dans un four électrique à 400°C. Le four est ensuite chauffé jusqu'à 700°C, température à laquelle elle est totalement réduite en cendres en l'espace de 3 heures. On retire les cendres du four, on les laisse refroidir en l'espace de 5 minutes et on les laisse encore reposer dans un dessiccateur pendant 25 minutes. Finalement, les cendres sont pesées avec précision.

L'expression «teneur en métaux alcalins» est utilisée ici pour désigner la valeur trouvée de la façon suivante. Après que le copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé soit réduit en cendres comme dans la

détermination de la teneur en cendres, les cendres sont dissoutes dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène sous chauffage, et la solution est soumise à une spectrométrie d'absorption atomique.

5 Le polymère d'alcool vinylique, en particulier le copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé, devant être utilisé conformément à l'invention, a, de préférence, une teneur en cendres, telle que déterminée par le mode opératoire ci-dessus, ne dépassant pas 300 ppm, de
10 façon plus souhaitable, ne dépassant pas 50 ppm, et pour des résultats encore meilleurs, ne dépassant pas 20 ppm, et une teneur en métaux alcalins, également telle que déterminée par le mode opératoire ci-dessus, ne dépassant pas 200 ppm, de façon plus souhaitable, ne dépassant pas 35 ppm, et pour
15 des résultats encore meilleurs, ne dépassant pas 5 ppm. Les teneurs en cendres et en métaux alcalins sont, de préférence, aussi faibles que possible à l'intérieur des plages respectives mentionnées ci-dessus, mais, en raison de diverses limitations imposées sur la purification en production
20 industrielle, les limites inférieures pratiques sont d'environ 1 ppm pour les cendres, et d'environ 0,5 ppm pour les métaux alcalins.

 Le polymère d'alcool vinylique pauvre en cendres et en métaux alcalins, mentionné ci-dessus, peut être
25 préparé comme suit. Les poudres, granulés ou pastilles de polymère d'alcool vinylique obtenu sont lavés soigneusement avec une solution formée d'eau ou d'un solvant organique (par exemple le méthanol) et d'un acide, de préférence, d'un acide faible, pour éliminer le sel responsable desdites
30 cendres et desdits métaux alcalins, et ils sont ensuite de préférence lavés avec de l'eau ou un solvant organique tel que le méthanol, afin d'éliminer l'acide absorbé par la résine, et séchés.

 A ce propos, l'eau devant être utilisée pour la
35 préparation de solutions aqueuses ou dans le mode opératoire de lavage est de l'eau désionisée et il en est de même dans la description suivante.

Comme exemples de l'acide faible mentionné ci-dessus, on peut employer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide glutarique, l'acide succinique, l'acide benzoïque, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, etc. De façon générale, on préfère un acide faible ayant une valeur de pK_a non inférieure à 3,5 à 25°C.

Après le traitement ci-dessus par un acide faible et, soit avant, soit après le lavage avec de l'eau ou un solvant organique, on effectue, de préférence, un traitement supplémentaire par une solution formée d'eau ou d'un solvant organique (par exemple le méthanol) et d'un acide fort dilué, par exemple, un acide organique ayant une valeur de pK_a ne dépassant pas 2,5 à 25°C, tel que l'acide oxalique, l'acide maléique, etc., ou des acides minéraux, tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, etc. Par ce traitement par un acide fort, l'élimination des métaux alcalins peut être faite plus efficacement.

20 Polyesteramide (C)

Le polyesteramide (C) est un polymère qui contient, dans sa chaîne de squelette, des liaisons ester et amide, dans certains cas, même des liaisons éther, et il peut, par exemple, être obtenu par n'importe lequel des procédés suivants.

- (1) Le procédé suivant lequel on fait d'abord réagir, sous chauffage, un acide dicarboxylique, un glycol (comprenant un glycol ayant un groupe éther ; il en est de même ci-après) et un acide aminocarboxylique ou un lactame, en présence d'un catalyseur d'estérification, puis on leur fait subir une polycondensation thermique sous pression réduite.
- (2) Le procédé suivant lequel on fait d'abord réagir un acide dicarboxylique et un glycol dans des conditions d'estérification, pour donner un polyester prépolymère auquel on fait ensuite subir une polycondensation avec un acide aminocarboxylique ou un lactame sous pression réduite.

(3) Le procédé suivant lequel un acide aminocarboxylique ou un lactame est d'abord polymérisé pour donner un polyamide oligomère qui est ensuite utilisé à la place d'une partie ou de la totalité de l'acide aminocarboxylique ou du lactame dans le procédé (1) ou (2) ci-dessus.

(4) Le procédé suivant lequel on fait d'abord réagir un acide aminocarboxylique ou un lactame avec un acide dicarboxylique pour donner un polyamide prépolymère qui présente un groupe carboxyle libre, à l'une ou l'autre des extrémités, et que l'on fait ensuite réagir avec un glycol sous pression réduite.

Parmi les différents procédés mentionnés ci-dessus, le procédé donnant un polyesteramide de type à blocs est préféré.

Comme exemples dudit acide dicarboxylique, on peut mentionner les acides dicarboxyliques contenant 4 atomes de carbone ou davantage, à savoir les acides dicarboxyliques aromatiques, tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide naphtalènedicarboxylique-2,7, l'acide diphenyl-4,4'-dicarboxylique, l'acide diphenoxyéthanedicarboxylique, le sulfo-3 isophtalate de sodium, etc., les acides dicarboxyliques alicycliques, tels que l'acide hexanedicarboxylique-1,4, l'acide cyclohexanedicarboxylique-1,2 ou -1,4, l'acide cyclohexyl-4,4'-dicarboxylique, etc., et les acides dicarboxyliques aliphatiques, tels que l'acide succinique, l'acide oxalique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide décanedicarboxylique, etc. Parmi ces acides dicarboxyliques, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique, l'acide cyclohexanedicarboxylique-1,4, l'acide sébacique et l'acide décanedicarboxylique sont particulièrement utiles.

Comme exemples du glycol, on peut mentionner le butanediol-1,4, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, le polyhexylène glycol, le

5 copolymère à blocs ou au hasard oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, etc. La masse moléculaire du glycol peut de préférence se situer dans la plage allant d'environ 80 à 6 000. Parmi ces glycols, le butanediol-1,4 et le polybutylène glycol sont particulièrement préférés.

Comme acide aminocarboxylique ou lactame, on emploie le composé contenant 6 atomes de carbone ou davantage. Ainsi, par exemple, l'acide ω -aminocaproïque, l'acide ω -aminoénanthique, l'acide ω -aminocaprique, l'acide ω -aminopélargonique, l'acide amino-11 undécanoïque, l'acide amino-12 dodécanoïque, le caprolactame, l'énantholactame, l' ω -caprylolactame, l' ω -laurolactame, l'adipate d'hexaméthylènediamine, le sébacate d'hexaméthylènediamine, l'isophthalate d'hexaméthylènediamine, l'adipate d'undécaméthylènediamine, etc. Parmi ces composés, l'acide amino-11 undécanoïque, l'acide amino-12 dodécanoïque et le caprolactame sont particulièrement utiles.

Le point de fusion du polyesteramide (C) se situe, de préférence, dans la plage allant d'environ 70 à 200°C.

20 La teneur en amide du polyesteramide (C) se situe, de préférence, dans la plage allant de 10 à 90 pour cent en moles. En dehors de cette plage, l'effet d'amélioration de la compatibilité ne sera pas suffisant.

25 Formulation de mélange

Sur la base de 100 parties en poids de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A), le copolymère d'alcool vinylique (B) est utilisé dans une proportion de 0,1 à 100 parties en poids et le polyesteramide (C) est utilisé dans une proportion de 0,1 à 10 parties en poids. On préfère 0,5 à 50 parties en poids de polymère d'alcool vinylique (B) et 0,5 à 5 parties en poids de polyesteramide (C) sur la base de 100 parties en poids de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A). Le rapport du copolymère d'alcool vinylique (B) au polyesteramide (C) n'est pas critique, mais il est de préférence B/C = environ 20-0,1 en poids.

Si la proportion du polymère d'alcool vinylique (B) est trop faible, l'effet d'amélioration des propriétés de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) ne sera pas suffisant, alors que l'utilisation de polymère d'alcool vinylique (B) en excès par rapport à la plage mentionnée ci-dessus amoindrira les propriétés utiles propres de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A).

Si la proportion de polyesteramide (C) est trop faible, la compatibilité entre la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) et le polymère d'alcool vinylique (B) ne sera pas améliorée, de telle sorte que l'aptitude au moulage ainsi que l'aspect et les propriétés physiques des articles moulés ne seront pas satisfaisants. Par ailleurs, l'utilisation de polyesteramide (C) en excès amoindrira l'effet d'amélioration du polymère d'alcool vinylique (B) sur les propriétés de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A).

20 Autres additifs

La composition de résine thermoplastique à teneur en halogène de cette invention peut comprendre, en plus des composants décrits ci-dessus, d'autres additifs qui sont couramment utilisés pour les résines thermoplastiques à teneur en halogène, tels que des plastifiants, des anti-oxydants, des stabilisants, des stabilisants auxiliaires, des agents d'absorption du rayonnement ultraviolet, des colorants et des pigments, des charges, des lubrifiants, des agents antistatiques, des agents tensio-actifs, des agents chélatants, des matières de renforcement, des agents moussants, des agents ignifugeants, des agents améliorant la résistance au choc, etc. Par ailleurs, dans des limites non contraires aux objectifs et effets de la présente invention, d'autres sortes de résines thermoplastiques peuvent également être incorporées.

Moulage en fusion

Comme techniques de moulage en fusion qui peuvent être utilisées, n'importe quelle méthode parmi le calendrage, le moulage par extrusion, le moulage par injection et l'extrusion-soufflage peut être employée.

RESULTATS DE L'INVENTION

L'addition de polyesteramide (C) à un mélange à mouler consistant en résine thermoplastique à teneur en halogène (A) et polymère d'alcool vinylique (B), conformément cette invention, conduit à une amélioration effective de la compatibilité entre (A) et (B), de sorte que l'aptitude au moulage est améliorée tandis que l'effet d'amélioration de (B) sur les propriétés de (A) est obtenu de manière remarquable.

Par conséquent, dans le calendrage, le problème de «dépôt» (adhérence du mélange au rouleau métallique) est éliminé, alors que le moulage par extrusion peut être effectué en continu sur une longue période de fabrication. De plus, la décoloration des articles moulés est retardée de façon efficace, et l'aspect et les propriétés physiques des articles moulés sont améliorés de façon remarquable.

La présente invention représente donc une contribution majeure à l'industrie de moulage des matières plastiques, en particulier, dans le domaine des résines thermoplastiques à teneur en halogène, telles que la résine de poly(chlorure de vinyle).

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent davantage la présente invention. Dans les exemples, toutes les parties et tous les pourcentages (%) sont donnés en poids, sauf indication contraire.

- Matières prévues -

Comme résine thermoplastique à teneur en halogène (A), polymère d'alcool vinylique (B) et polyesteramide (C), les matières suivantes ont été prévues.

5

Résine thermoplastique à teneur en halogène (A)

(A-1)

10 Poly(chlorure de vinyle) (degré de polymérisation : 800)

(A-2)

15 Copolymère acrylate de méthyle-chlorure de vinylidène (teneur en acrylate de méthyle : 7% en moles)

Polymère d'alcool vinylique (B)

(B-1)

20 Copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé (teneur en éthylène : 44% en moles, degré de saponification de l'acétate de vinyle : 99,5 % en moles, p.f. : 167°C, teneur en cendres : 6 ppm, teneur en sodium métallique : 2,7 ppm)

25 (B-2)

Copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé (teneur en éthylène : 55% en moles, degré de saponification de l'acétate de vinyle : 79,0 % en moles, p.f. : 111°C, teneur en cendres : 15 ppm, teneur en sodium métallique : 4,0 ppm)

30

(B-3)

35 Copolymère dodécène-1-acétate de vinyle hydrolysé (teneur en dodécène-1 : 5,5% en moles, degré de saponification de l'acétate de vinyle : 99,3% en moles,

p.f. : 187°C, teneur en cendres : 215 ppm, teneur en sodium métallique : 140 ppm)

(B-4)

5 Alcool polyvinylique (degré de polymérisation :
500, degré de saponification : 70,0 % en moles,
p.f. : 170°C, teneur en cendres : 120 ppm, teneur en sodium
métallique : 70 ppm)

10 Polyesteramide (C)

(C-1)

15 Polyester amide présentant un point de fusion de
120°C et une teneur en amide de 40% en moles (fraction
ester : acide téréphtalique/acide adipique (rapport molaire
6:4) et butanediol-1,4 ; fraction amide : ε-caprolactame)

(C-2)

20 Polyester amide présentant un point de fusion de
145°C et une teneur en amide de 60% en moles [les mêmes
matières de départ qu'en (C-1)]

- Formulations et conditions de moulage -

25 En utilisant les matières ci-dessus dans les
proportions indiquées dans le Tableau 1, un mélangeage
préliminaire a été effectué, puis les composés respectifs
ont été soumis à un moulage par extrusion dans les
conditions décrites ci-après.

30 Dans le cas où la résine
thermoplastique à teneur en halogène (A) était le
poly(chlorure de vinyle), la formulation de mélange et les
conditions de moulage étaient les suivantes.

(Formulation de mélange)

	Poly(chlorure de vinyle) (A)	100 Parties
	Huile de soja époxydée	3 Parties
	Stéarate de calcium	0,5 Partie
5	Stéarate de zinc	0,5 Partie
	Stéaroylbenzoylméthane	0,2 Partie
	Polymère d'alcool vinylique (B)	Comme indiqué
	Polyesteramide (C)	Comme indiqué

10

(Conditions de moulage par extrusion)

	Extrudeuse	: une machine d'extrusion de 30 mm (diamètre)
	Filière en T	: 200 mm de large, épaisseur de feuille : 0,3 mm
15	Vis	: sans fin, pas constant, L/D = 20, rapport de compression = 3,0 vitesse de rotation : 30 tpm.
	Température (°C)	: C1 : 130°C, C2 : 175°C, C3 : 180°C H (tête) : 170°C,
20		D (filière) : 180°C
	Tamis	: 177 µm (80 mesh) x 2
	Cylindre débiteur	: 85-90°C

25 Lorsque la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est un copolymère acrylate de méthyle-chlorure de vinylidène, la formulation de mélange et les conditions du moulage par extrusion sont établies comme suit :

(Formulation de mélange)

30

	Copolymère acrylate de méthyle-chlorure de vinylidène	100 Parties
	Huile de soja époxydée	3 Parties
	Stéarate de calcium	0,5 Partie
	Stéarate de zinc	0,5 Partie
35	Stéaroylbenzoylméthane	0,2 Partie
	Polymère d'alcool vinylique (B)	Comme indiqué
	Polyesteramide (C)	Comme indiqué

(Conditions de moulage)

Extrudeuse : une machine d'extrusion de 40 mm
(diamètre)

5

épaisseur de feuille : 0,3 mm

Vis : $L/D = 23$,

rapport de compression = 3,2

Température de filière : 170 °C

10

Les autres conditions sont les mêmes que ci-dessus.

- Conditions et résultats -

Les conditions et les résultats sont présentés dans le Tableau 1. La détermination et l'évaluation ont été faites comme suit.

15

L'aptitude au moulage par extrusion a été évaluée en termes de baisse de niveau, variation de couple de torsion et autres anomalies pendant un moulage en continu de 8 heures.

20

L'aspect des éprouvettes moulées par extrusion a été évalué au bout de 8 heures de moulage en continu en termes de changement de couleur, yeux de poisson (YP), stries, etc.

25

La transmittance lumineuse totale a été mesurée conformément à la norme JIS K 6745 (feuille de 1 mm d'épaisseur).

En ce qui concerne la résistance au choc, la résistance au choc Izod a été mesurée conformément à la norme JIS K 7110.

30

Le demi-temps de décharge a été mesuré à l'aide d'un «honestmètre».

35

Tableau 1

Formulation de mélange			Incident de moulage	Aspect du produit	Propriétés du produit			
Composant/parties					Transmittance lumineuse totale (%)	Résistance au choc N.cm/cm ² (kg.cm/cm ²)	Demi-temps de décharge (sec.)	
Exemple 1	A-1	100	Aucun incident	Coloration: Aucun	81	68,7	7	28
	B-1	30		YP : Aucun				
	C-1	5		Stries : Aucun				
Exemple 2	A-1	100	Aucun incident	Coloration: Aucun	78	58,9	6	13
	B-2	40		YP : Aucun				
	C-2	4		Stries : Aucun				
Exemple 3	A-1	100	Aucun incident	Coloration: Aucun	84	58,9	6	35
	B-3	5		YP : Aucun				
	C-1	2		Stries : Aucun				
Exemple 4	A-1	100	Aucun incident	Coloration: Aucun	83	49,0	5	25
	B-4	10		YP : Aucun				
	C-2	2		Stries : Aucun				
Exemple 5	A-2	100	Aucun incident	Coloration: Aucun	79	78,5	8	20
	B-1	40		YP : Aucun				
	C-1	4		Stries : Aucun				
Exemple Comparatif 1	A-1	100	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: Jaune	53	29,4	3	110
	B-1	30		YP : Multiples				
	C-1	30		Stries : Barbes				
Exemple Comparatif 2	A-1	100	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: Jaune	50	19,6	2	80
	B-2	40		YP : Multiples				
	C-1	40		Stries : Barbes				
Exemple Comparatif 3	A-1	100	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: Jaune	55	29,4	3	200
	B-3	5		YP : Multiples				
	C-1	5		Stries : Barbes				
Exemple Comparatif 4	A-1	100	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: Jaune	52	19,6	2	140
	B-4	10		YP : Multiples				
	C-1	10		Stries : Barbes				
Exemple Comparatif 5	A-2	100	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: Jaune	51	19,6	2	90
	B-1	40		YP : Multiples				
	C-1	40		Stries : Barbes				

YP = Yeux de poisson

REVENDEICATIONS

1 - Composition de résine thermoplastique à teneur en halogène comprenant une résine thermoplastique à teneur en halogène (A), un polymère d'alcool vinylique apte à être moulé à l'état fondu (B), et un polyesteramide (C), les proportions de (B) et (C) étant respectivement de 0,1 à 100 parties en poids et de 0,1 à 10 parties en poids, sur la base de 100 parties en poids de (A).

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est une résine de poly(chlorure de vinyle).

3 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit polymère d'alcool vinylique (B) est un polymère d'alcool vinylique à faible teneur en cendres, à faible teneur en métaux alcalins, ayant un point de fusion ne dépassant pas 200°C, une teneur en cendres ne dépassant pas 300 ppm, et une teneur en métaux alcalins ne dépassant pas 200 ppm.

4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit polymère d'alcool vinylique (B) est un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé, ayant une teneur en éthylène de 20 à 75 pour cent en moles et un degré de saponification d'acétate de vinyle non inférieur à 50 pour cent en moles.

5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que ledit copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé est un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé à faible teneur en cendres, à faible teneur en métaux alcalins, ayant un point de fusion ne dépassant pas 200°C, une teneur en cendres ne dépassant pas 300 ppm, et une teneur en métaux alcalins ne dépassant pas 200 ppm.

6 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit polyesteramide (C) est un polyesteramide ayant une teneur en amide de 10 à 90 pour cent en moles.