

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 984 341

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

11 61865

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 27/06** (2013.01), **B 29 C 41/04**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.12.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.13 Bulletin 13/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme — BE.

⑦② Inventeur(s) : FUMIRE JOEL.

⑦③ Titulaire(s) : SOLVAY SA Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ **PROCEDE POUR LA FABRICATION D'ARTICLES PAR MOULAGE PAR ROTATION D'UNE COMPOSITION A
BASE DE POLYMERE DU CHLORURE DE VINYLE.**

⑤⑦ Procédé pour la fabrication d'articles caractérisé en ce
qu'il comprend une étape de moulage par rotation d'une
composition (C) comprenant au moins un polymère du chlo-
rure de vinyle (P) et au moins un stabilisant thermique (S),
selon laquelle

le polymère (P) est un polymère rigide choisi parmi les
copolymères (P1) contenant des unités monomériques dé-
rivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dé-
rivées au moins de l'acétate de vinyle et les mélanges (M)
comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids
total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un co-
polymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au
poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins
un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle, la masse mo-
léculaire du polymère (P) étant telle que sa valeur K, mesu-
rée selon la norme ISO 1628 - 2, est comprise entre 45 et
60, et

le stabilisant (S) est choisi parmi les organoétains li-
quides.

Composition pour mise en oeuvre par moulage par rota-
tion, utilisation de celle-ci et articles fabriqués.

FR 2 984 341 - A1



Procédé pour la fabrication d'articles par moulage par rotation
d'une composition à base de polymère du chlorure de vinyle

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'articles par moulage par rotation d'une composition à base de polymère du chlorure de vinyle. Elle concerne aussi une composition particulière à base de polymère du chlorure de vinyle, apte à être mise en oeuvre par moulage par rotation. Elle
5 concerne encore l'utilisation de cette composition pour la fabrication d'articles par moulage par rotation. Elle concerne enfin les articles fabriqués par moulage par rotation de cette composition.

Pour fabriquer des articles moulés de formes complexes, l'industrie des matières plastiques utilise généralement le moulage par injection. Néanmoins,
10 les machines complexes d'injection fonctionnent sous des pressions élevées et les moules sont très coûteux parce qu'ils doivent résister aux forces de cisaillement et à ces pressions élevées. Le moulage par injection de matières plastiques s'avère donc difficile et peu rentable lorsqu'il s'agit de produire de grandes pièces en séries limitées.

15 Une autre technique de moulage moins complexe et moins onéreuse, qui peut mieux convenir à cette fin, est le moulage par rotation (aussi appelé rotomoulage). Selon cette technique de moulage, tant le chauffage que la mise en forme et le refroidissement de la matière plastique sont réalisés dans le moule, sans application de pression. La technologie de moulage par rotation est basée
20 sur la propriété d'un matériau de gélifier (c'est-à-dire passer d'une phase hétérogène à une phase homogène (exempte de structure en grains)) seulement sous l'action de la chaleur et sans cisaillement ou avec un cisaillement très faible. On trouve des détails sur le moulage par rotation (rotomoulage) et sur les matières plastiques qui peuvent être façonnées par cette technique de moulage,
25 dans l'article « Rotational Molding » publié dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering » édité par John Wiley & Sons Inc., 1988, volume 14, pages 659 à 670. Cet article est incorporé par référence dans la présente description pour la totalité de ce qu'il divulgue.

Ainsi, selon la technique du moulage par rotation, une certaine quantité de
30 matière plastique sous la forme de poudre ou de pâte est introduite dans un moule qui est placé dans un four et mis en rotation autour de différents axes afin

de distribuer uniformément la matière plastique dans le moule. La chaleur fait fondre la matière plastique en contact avec la surface du moule. A la fin du cycle de moulage, le moule est refroidi puis ouvert pour retirer l'article moulé.

Le moulage par rotation présente notamment les avantages suivants, par rapport à d'autres procédés de transformation des matières plastiques :

- une épaisseur plus uniforme des parois, simples ou doubles, des articles moulés ;
- l'inclusion aisée de protubérances, nervures et inserts ;
- variété quasi-illimitée de modèles et structures des articles ;
- outillage simple et peu coûteux.

Beaucoup de matières plastiques se prêtent bien à la mise en œuvre par moulage par rotation. Parmi ces matières plastiques, l'article identifié plus haut mentionne surtout le polyéthylène et, dans une mesure moindre, le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Ce dernier polymère, toutefois, ne peut être façonné par moulage par rotation que sous la forme de plastisols qui peuvent fondre par la seule action de la chaleur et sans cisaillement et fournir des articles flexibles ou semi-rigides. En effet, jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'obtenir la gélification du PVC rigide sans cisaillement important de la matière et par conséquent il n'a pas été possible d'appliquer la technique de moulage par rotation à du PVC rigide. Il n'a donc pas été possible jusqu'à présent d'appliquer avec succès la technique du moulage par rotation au façonnage d'articles en PVC rigide.

La présente invention vise à résoudre ce problème en fournissant un procédé permettant de fabriquer des articles par moulage par rotation d'une composition à base de polymère du chlorure de vinyle rigide.

A cet effet, l'invention a pour objet principal un procédé pour la fabrication d'articles caractérisé en ce qu'il comprend une étape de moulage par rotation d'une composition (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinyle (P) et au moins un stabilisant thermique (S), selon laquelle

- le polymère (P) est un polymère rigide choisi parmi les copolymères (P1) contenant des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées au moins de l'acétate de vinyle et les mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle, la masse

moléculaire du polymère (P) étant telle que sa valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 – 2, est comprise entre 45 et 60, et

- le stabilisant (S) est choisi parmi les organoétains liquides ;

Dans la présente description, on utilisera indifféremment les termes
 5 « moulage par rotation » et « rotomoulage » pour qualifier la technique de moulage par rotation qui peut se définir, au sens de la présente invention, par la séquence d'opérations qui consiste en ce qu'une certaine quantité de composition (C) soit introduite dans un moule placé dans un four et mis en rotation autour de différents axes afin de distribuer uniformément la composition
 10 dans le moule avant que la chaleur ne fasse fondre la composition en contact avec la surface du moule et qu'à la fin du cycle de moulage, le moule soit refroidi puis ouvert pour retirer l'article moulé.

Appliquée au procédé selon l'invention, cette technique de moulage comprend donc avantageusement au moins :

- 15 - l'introduction d'une certaine quantité de la composition (C) dans un moule qui est placé dans un four et mis en rotation autour de différents axes afin de distribuer uniformément la composition dans le moule ;
- la fusion de la composition en contact avec la surface du moule par action de la chaleur ;
- 20 - à la fin du cycle de moulage, le refroidissement du moule et son ouverture pour en retirer l'article moulé.

Par les termes « composition (C) comprenant au moins un polymère », on entend définir, dans la présente description, que la composition (C) peut comprendre un seul polymère ou un mélange de plusieurs polymères distincts ;
 25 elle comprend de préférence un seul polymère ou un mélange de deux polymères distincts. Dans la suite de la présente description, le terme « polymère » est utilisé indistinctement au singulier comme au pluriel. Il en est de même pour les termes « homopolymères » et « copolymères » mentionnés ci-après.

Selon l'invention, le polymère (P) est un polymère rigide. Par les termes
 30 « polymère rigide », on entend définir, dans la présente description, un polymère ou un mélange de polymères dont la teneur en plastifiant(s) est inférieure ou égale à 10 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 5 % en poids, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 2.5 % en poids, par rapport au poids de polymère(s). Les polymères ou mélanges de polymères
 35 exempts de plastifiant (en d'autres termes ne contenant pas de plastifiant du tout) sont tout particulièrement préférés.

Les copolymères (P1) utilisables dans le procédé selon l'invention sont des copolymères contenant des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées au moins de l'acétate de vinyle (comme comonomère copolymérisable avec le chlorure de vinyle). Par les termes « au
5 moins », on entend définir que, selon l'invention, le copolymère (P1) doit comprendre des unités monomériques dérivées de l'acétate de vinyle, mais peut optionnellement comprendre en outre des unités monomériques dérivées d'autres comonomères copolymérisables avec le chlorure de vinyle. Parmi ces autres comonomères, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, l'alcool vinylique,
10 l'éthylène et les esters acryliques. De préférence toutefois, les copolymères (P1) contiennent des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées de l'acétate de vinyle. En d'autres termes, ils ne contiennent de préférence que ces unités monomériques.

Selon l'invention, le chlorure de vinyle est avantageusement présent en
15 quantités prépondérantes dans le copolymère (P1). Par les termes « en quantités prépondérantes », on entend définir que le copolymère (P1) contient au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, de manière particulièrement préférée au moins 70 % en poids et de manière tout particulièrement préférée au moins 80 % en poids d'unités monomériques
20 dérivées du chlorure de vinyle.

Dans le cas où les copolymères (P1) contiennent des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées de l'acétate de vinyle, la teneur en chlorure de vinyle dans les copolymères (P1) est avantageusement comprise entre 75 et 95 %, de préférence entre 82 et 92 %, de
25 manière particulièrement préférée entre 85 et 90 % en poids.

Les copolymères (P1) utilisables dans le procédé selon l'invention sont avantageusement des copolymères dont la masse moléculaire est telle que leur valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 - 2, est supérieure ou égale à 45. Cette valeur K est avantageusement inférieure ou égale à 60, de préférence
30 inférieure ou égale à 59 et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 57. D'excellents résultats ont été obtenus avec des copolymères (P1) de valeur K comprise entre 45 et 57.

Selon l'invention, le polymère (P) est choisi parmi les copolymères (P1), avec les caractéristiques et préférences définies ci-dessus, et les mélanges (M)
35 comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids,

par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle.

Par les termes « mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) », on entend définir, dans la présente description, que les mélanges (M) peuvent comprendre un seul copolymère (P1) ou plusieurs copolymères (P1). Ils comprennent de préférence un seul copolymère (P1).

Par les termes « mélanges (M) comprenant au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) », on entend définir, dans la présente description, que les mélanges (M) peuvent comprendre un seul homopolymère (P2) ou plusieurs homopolymères (P2). Ils comprennent de préférence un seul homopolymère (P2) du chlorure de vinyle.

Les mélanges (M) comprennent donc de préférence au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle.

Le polymère (P) est donc de préférence choisi parmi les copolymères (P1), avec les caractéristiques et préférences définies ci-dessus, et les mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle.

Les homopolymères (P2) du chlorure de vinyle utilisables dans le procédé selon l'invention sont avantageusement des homopolymères dont la masse moléculaire est telle que leur valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 - 2, est supérieure ou égale à 45, de préférence supérieure ou égale à 47 et de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 48. Cette valeur K est avantageusement inférieure ou égale à 60, de préférence inférieure ou égale à 55 et de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 52. D'excellents résultats ont été enregistrés avec des mélanges (M) comprenant au moins un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle dont la valeur K est d'environ 50.

Selon l'invention, la masse moléculaire du polymère (P) est telle que sa valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 - 2, est comprise entre 45 et 60.

Par « masse moléculaire du polymère (P) », on entend designer, aux fins de la présente description, la masse moléculaire du copolymère (P1) lorsque le

polymère (P) est choisi parmi les copolymères (P1) et la masse moléculaire du mélange (M), lorsque le polymère (P) est choisi parmi les mélanges (M), qui est alors la moyenne pondérée des masses moléculaires individuelles des polymères constituant le mélange (M).

- 5 Les polymères (P) (copolymères (P1) et homopolymères (P2)) peuvent être synthétisés selon n'importe quel procédé connu. Avantageusement, ils sont obtenus par polymérisation en suspension aqueuse.

La synthèse en suspension aqueuse des polymères (P) peut être effectuée de manière bien connue de l'homme du métier, avantageusement en présence
10 d'ingrédients conventionnels tels que :

- des colloïdes protecteurs, comme l'alcool polyvinylique partiellement saponifié et les éthers de cellulose par exemple ;
- des initiateurs solubles dans les monomères, comme les peroxydes, par exemple le dilaurylperoxyde, le di-t-butylperoxyde et le dibenzoylperoxyde ;
15 les hydroperoxydes, par exemple le t-butylhydroperoxyde ; les peresters, par exemple le t-butylperpivalate, le t-butyl-2-éthylhexanoate et le t-butylpernéodécanoate ; les peroxydicarbonates, par exemple le diéthylperoxydicarbonate, le diisopropylperoxydicarbonate et le di-n-butylperoxydicarbonate ; les composés azo, par exemple
20 l'azobisisobutyronitrile ;
- des régulateurs de pH, comme les sels tampons, par exemple les phosphate, polyphosphate et hydrogénocarbonate de sodium.

La température de (co)polymérisation est généralement réglée de manière à obtenir la valeur K souhaitée pour le polymère (P). Le plus souvent, cette
25 température est comprise entre 50 et 100°C, de préférence entre 55 et 95°C, plus particulièrement entre 57 et 90°C. La polymérisation est généralement effectuée sous une pression comprise entre 9 et 20 bar, de préférence entre 10 et 19 bar.

La composition (C) soumise au moulage par rotation selon l'invention contient aussi au moins un stabilisant thermique (S) choisi parmi les
30 organoétains liquides. Il a été constaté en effet que l'utilisation d'organoétains à l'état solide ne permet pas de les distribuer de manière homogène dans la composition (C) ni d'obtenir une gélification suffisante de cette dernière.

Par les termes « composition (C) contenant au moins un stabilisant thermique (S) », on entend définir, dans la présente description, que la
35 composition (C) peut comprendre un seul stabilisant thermique ou un mélange de plusieurs stabilisants thermiques distincts. Dans la suite de la présente

description, les termes « stabilisant thermique » et « organoétain » sont utilisés indistinctement au singulier comme au pluriel.

Par les termes « organoétain liquide », on entend désigner, dans la présente description, les composés qui contiennent au moins une liaison carbone-étain dans leur molécule et qui se présentent à l'état liquide dans les conditions normales de température (25°C) et de pression (1013 hPa). On utilise les termes « liquide » et « à l'état liquide » pour définir aussi bien les organoétains se présentant purs sous forme liquide que les organoétains se présentant sous la forme d'un liquide à la suite de leur dissolution dans un solvant organique approprié.

Avantageusement, le stabilisant thermique (S) est choisi parmi (1) les organoétains contenant au moins une liaison étain-soufre (encore appelés mercaptides d'organoétain) et (2) les carboxylates d'organoétain.

Des exemples d'organoétains (1) utilisables comme stabilisants thermiques (S) sont :

- les thioglycolates (mercaptoacétates) d'alkylétain, tels que les 2-éthylhexyl (ou isooctyl) thioglycolates de méthyl-, butyl- ou octylétain, et, plus particulièrement, les bis (2-éthylhexyl (ou isooctyl) thioglycolate) de diméthylétain, tris (2-éthylhexyl (ou isooctyl) thioglycolate) de monométhylétain, bis(2-éthylhexyl (ou isooctyl) thioglycolate) de dioctylétain, tris(2-éthylhexyl (ou isooctyl) thioglycolate) de monooctylétain et leurs mélanges ;
- les mercaptopropionates d'alkylétain, tels que les isooctylmercaptopropionates de méthyl-, butyl- ou octylétain, et, plus particulièrement, les isooctylmercaptopropionates de mono- ou diméthylétain ;
- les (éthanol)mercaptides (ou mercaptoéthanol) d'alkylétain, tels que les (éthanol)mercaptides de mono- ou diméthylétain ;
- les alkylmercaptides d'alkylétain, tels que les isooctylmercaptides de méthyl-, butyl- ou octylétain, et, plus particulièrement, les isooctylmercaptides de mono- ou diméthylétain ;
- les sulfures d'alkylétain, tels que les sulfures de méthyl-, butyl- ou octylétain, et, plus particulièrement, les sulfures de mono- ou diméthylétain.

Des exemples de carboxylates d'organoétain (2) utilisables comme stabilisants thermiques (S) sont :

- les bis (acétates) de dialkylétain, tels que les bis (acétates) de dibutyl- et

dioctylétain ;

- les bis (alkylmaléates) de dialkylétain, tels que les bis (méthylmaléates) de dibutyl- et dioctylétain.

Des mélanges de deux ou plusieurs organoétains (1), de deux ou plusieurs
5 carboxylates d'organoétain (2) ainsi que d'organoétains (1) et carboxylates
d'organoétain (2) entre eux peuvent être utilisés dans le procédé selon
l'invention.

De préférence, le stabilisant thermique (S) est choisi parmi les
organoétains (1) et de manière particulièrement préférée parmi les thioglycolates
10 d'alkylétain. Des stabilisants thermiques (S) tout particulièrement préférés sont
le bis (2-éthylhexyl thioglycolate) de diméthylétain, le tris (2-éthylhexyl
thioglycolate) de monométhylétain et leurs mélanges (tel le produit commercial
ADVASTABTM TM-181FS commercialisé par Rohm & Haas) ainsi que le bis
(2-éthylhexyl thioglycolate) de dioctylétain et les mélanges le comprenant (tel le
15 produit commercial MARK[®] 17 MOK commercialisé par Crompton).

Les stabilisants thermiques (S) sont avantageusement présents en quantités
conventionnelles dans la composition (C) ; ces quantités sont avantageusement
comprises entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence entre 0,2 et 6 % en poids,
plus particulièrement entre 1 et 4,5 % en poids, par rapport au poids de
20 polymère (P).

De préférence, la composition (C) contient aussi un agent anti-adhérent.
Par les termes « agent anti-adhérent », on entend désigner dans la présente
description toute substance qui contribue à assurer un démoulage correct des
articles fabriqués par le procédé selon l'invention.

25 Des agents anti-adhérents utilisables sont les agents bien connus pour le
démoulage du PVC. Des exemples d'agents anti-adhérents sont :

- les huiles de silicone,
- les stéarates métalliques,
- la cire de lignite,
- 30 - les paraffines non fonctionnalisées, et
- les cires de polyéthylène oxydées.

Un agent anti-adhérent préféré comprend une cire de polyéthylène oxydée.
Il peut s'agir ainsi par exemple d'un mélange d'une cire de polyéthylène oxydée
avec une paraffine non fonctionnalisée ou d'une cire de polyéthylène oxydée
35 seule.

L'agent anti-adhérent est avantageusement présent dans la composition (C)

en quantités comprises entre 0,05 et 5 % en poids, de préférence entre 0,1 et 3 % en poids, plus particulièrement entre 0,2 et 1 % en poids, par rapport au poids de polymère (P).

La composition (C) peut aussi contenir optionnellement d'autres composés favorisant sa gélification au cours du rotomoulage. Ces composés sont
5 avantageusement choisis parmi les additifs favorisant la gélification du PVC et de préférence parmi les additifs pouvant exercer une fonction lubrifiante et/ou stabilisante. Des exemples d'additifs exerçant une fonction lubrifiante sont notamment les esters d'acides dicarboxyliques et d'alcools gras saturés parmi
10 lesquels entre autres le phtalate de dioctyle, le phtalate de diisononyl, le phtalate de distéaryle et le sébacate de dioctyle ainsi que l'huile de castor hydrogénée et le phosphate de tricrésyle. Des exemples d'additifs exerçant une fonction stabilisante sont les esters époxydés d'acides gras et, parmi eux, les produits de
15 l'époxydation des esters d'acides gras présents dans les huiles naturelles, tels que l'huile de coton époxydée, l'huile de lin époxydée, l'huile d'olive époxydée et l'huile de soja époxydée. Cette dernière est particulièrement préférée à titre d'additif exerçant une fonction stabilisante dans la composition (C).

Lorsque ces additifs exerçant une fonction lubrifiante et/ou stabilisante sont incorporés dans la composition (C), ils sont avantageusement présents en
20 des quantités comprises entre 0.3 et 15 % en poids par rapport au poids de polymère (P).

D'autres additifs habituellement utilisés dans des compositions à base de PVC peuvent être également incorporés dans la composition (C). Parmi ceux-ci, on peut citer des stabilisants thermiques conventionnels autres que les
25 organoétains liquides, les pigments ou colorants, les agents anti-UV, les charges minérales, les processing aids, les agents anti-statiques, les retardateurs de flamme, les anti-oxydants et les capteurs de chlore ou d'oxygène. Ces additifs sont alors avantageusement introduits en des quantités conventionnelles.

La préparation et la mise en oeuvre de la composition (C) peuvent être
30 effectuées selon n'importe quelle méthode permettant sa gélification dans le moule sous la seule action de la chaleur et sans subir de forces de cisaillement significatives.

Par les termes « gélification de la composition », on entend désigner dans la présente description, que la composition passe d'une phase hétérogène à une
35 phase homogène (exempte de structure en grains).

Ainsi, selon un premier mode d'exécution (première variante), on peut

effectuer un prémélange d'au moins une partie, et de préférence de la totalité, du polymère (P) avec au moins une partie, et de préférence de la totalité, du stabilisant thermique (S) avant de les soumettre au rotomoulage, c'est-à-dire avant de les introduire dans le moule rotatif placé dans un four. Les autres
5 constituants, éventuels (agent anti-adhérent) et optionnels (autres additifs...) peuvent aussi être ajoutés, en tout ou en partie, au cours de ce prémélange.

Par prémélange, on entend désigner toute opération incluant l'utilisation d'un mélangeur et permettant de réaliser le mélange des différents constituants de la composition (C) selon le procédé de l'invention.

10 Ce prémélange est avantageusement réalisé à froid ou à une température comprise entre 30 et 130°C, de préférence entre 40 et 110°C, plus particulièrement entre 50 et 100°C pour obtenir la composition (C) sous la forme d'une poudre.

Selon un mode de réalisation particulier de cette première variante, on
15 procède à une prégélification de la poudre résultant du prémélange. Cette prégélification peut être réalisée dans n'importe quel dispositif connu, capable d'exercer sur la composition (C) en poudre des forces de cisaillement suffisamment intenses pour l'amener d'une phase hétérogène au moins partiellement à une phase homogène (exempte de structure en grains). Ce
20 dispositif peut être par exemple un malaxeur discontinu ou un mélangeur continu. Les extrudeuses sont préférées à titre de mélangeurs continus. Par extrudeuse, on entend désigner tout mélangeur continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la composition (C) prégélifiée à passer au
25 travers de la zone d'évacuation. La zone d'évacuation peut en outre être suivie d'un dispositif de granulation donnant à la composition (C) prégélifiée une forme homogène se prêtant particulièrement bien à la gélification finale dans le moule de rotomoulage. Avantageusement, il est fait appel à des extrudeuses connues basées sur le travail d'une vis ou de deux vis, qui, dans ce dernier cas, peuvent
30 coopérer en mode co- ou contra-rotatif (même sens de rotation ou sens de rotation opposés).

Selon un deuxième mode d'exécution (deuxième variante), le polymère (P), le stabilisant thermique (S) et les autres constituants, éventuels et optionnels, sont mélangés directement dans le moule rotatif placé dans un four.

35 Il peut parfois être malaisé d'ajuster la quantité de stabilisant thermique (S) pour qu'elle ne soit ni trop faible, ne permettant pas une gélification suffisante du

mélange, ni excessive au point de causer des problèmes d'agglomération du mélange. La préparation et la mise en oeuvre de la composition (C) peuvent alors être effectuées selon un troisième mode d'exécution (troisième variante) impliquant l'utilisation d'un mélange-maître (master-batch) à base de polymère du chlorure de vinyle, riche en stabilisant (S). Le polymère du chlorure de vinyle présent dans le mélange-maître peut être choisi parmi les homopolymères du chlorure de vinyle et parmi les copolymères dérivés de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle. Dans le cas où le polymère du chlorure de vinyle présent dans le mélange-maître est un copolymère, il peut s'agir d'un copolymère identique ou différent du copolymère (P1). On préfère que le polymère du chlorure de vinyle présent dans le mélange-maître soit un homopolymère préparé par polymérisation en suspension aqueuse et de « valeur K » comprise entre 50 et 75, de préférence entre 58 et 70.

Par les termes « mélange-maître... riche en stabilisant (S) », on entend définir, dans la présente description, un mélange dans lequel on a incorporé de 1,5 à 10 fois plus, de préférence de 2 à 5 fois plus de stabilisant (S) que dans la composition elle-même. La poudre de mélange-maître ainsi constituée peut contenir des agglomérats qui sont alors éliminés en la soumettant à une opération de compoundage (par exemple dans une extrudeuse, de préférence une extrudeuse monovis) suivie d'un broyage. Le mélange-maître est alors incorporé à une quantité supplémentaire de polymère (P), dans des proportions équivalant avantageusement à 20 à 70 % en poids du polymère (P), de préférence à 30 à 50 % en poids du polymère (P) et l'ensemble soumis au rotomoulage.

La première et la troisième variante de préparation et de mise en oeuvre de la composition (C) sont préférées, plus particulièrement la première.

Quelle que soit la variante retenue, le temps de séjour de la composition (C) lors de l'étape de moulage par rotation est avantageusement compris entre 1 et 60 minutes, de préférence entre 5 et 45 minutes, plus particulièrement entre 10 et 30 minutes. La température lors de l'étape de moulage par rotation est avantageusement comprise entre 150 et 270°C, de préférence entre 170 et 260°C, plus particulièrement entre 190 et 250 C. La vitesse de rotation lors de l'étape de moulage par rotation est avantageusement comprise entre 5 et 100 tours/min, de préférence entre 7 et 80 tours/min et de manière particulièrement préférée entre 10 et 70 tours/min.

La gélification, éventuellement précédée d'une prégélification, de la composition (C) lors du rotomoulage, confèrent avantageusement un aspect lisse

et translucide à l'article fabriqué.

La présente invention a également pour objet une composition (C) pour mise en œuvre par moulage par rotation comprenant au moins un polymère du chlorure de vinyle (P) et au moins un stabilisant thermique (S), caractérisée en ce
5 que le polymère (P) est un polymère rigide choisi parmi les copolymères (P1) contenant des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées au moins de l'acétate de vinyle et les mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids,
10 par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle, la masse moléculaire du polymère (P) étant telle que sa valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 – 2, est comprise entre 45 et 60 et en ce que le stabilisant (S) est choisi parmi les organoétains liquides.

15 Toutes les définitions et limitations énoncées et décrites plus haut en rapport avec le procédé selon l'invention sont applicables, mutatis mutandis, à la composition (C) elle-même.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition (C) selon l'invention pour la fabrication d'articles par moulage par
20 rotation.

Toutes les définitions et limitations énoncées et décrites plus haut en rapport avec le procédé selon l'invention sont applicables, mutatis mutandis, à l'utilisation de la composition (C) elle-même.

Enfin, la présente invention a pour objet des articles fabriqués par moulage
25 par rotation de la composition (C) selon l'invention ou fabriqués par le procédé selon l'invention.

Toutes les définitions et limitations énoncées et décrites plus haut en rapport avec le procédé selon l'invention sont applicables, mutatis mutandis, aux articles fabriqués.

30 Compte tenu du fait que la technique du rotomoulage connaît moins de limitations pratiques que les autres techniques de mise en œuvre des matières plastiques, les articles (objets et parties d'objets) les plus variés peuvent être fabriqués par rotomoulage. Parmi les articles pouvant être fabriqués par rotomoulage de compositions (C) selon l'invention, on peut citer les articles
35 décoratifs ; les éléments de mobilier ; les boîtiers de branchement électrique ; les pièces pour séparateurs de graisse dans les installation d'assainissement de

l'eau ; les réservoirs et conteneurs dans les domaines de l'agriculture, de la chimie, de l'emballage et du transport ; les toilettes portables ; les caissons de batteries ; les globes lumineux ; les carrosseries d'aspirateurs ; les jouets ; les conteneurs à déchets ; les kayaks et canoës ; les équipements sportifs, etc.

- 5 Le procédé selon l'invention permet avec succès la fabrication d'articles rotomoulés en PVC rigide. Il permet donc de profiter des propriétés de rigidité du PVC tout en évitant l'investissement élevé lié à la technique d'injection.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

10 *Détermination de la valeur K*

La valeur K a été mesurée selon la norme ISO 1628 – 2.

Détermination du degré de gélification

- 15 Le degré de gélification a été estimé par méthode visuelle en observant l'aspect de l'échantillon (lisse et translucide si l'échantillon est bien gélifié – granuleux et blanc si l'échantillon n'est pas gélifié) et/ou par la mesure de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) des cristallites du polymère présent dans l'échantillon selon un protocole proche de celui décrit dans la norme ISO 18373-2 et détaillé ci-après.

- 20 Selon ce protocole, les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées avec un analyseur Mettler-Toledo DSC 823e et l'évaluation des résultats faite avec la version 9.10 du logiciel Mettler-Toledo STARe. L'indium a été utilisé pour le calibrage de la température et de l'enthalpie.

- 25 Un morceau de 20 mg environ a été découpé dans l'épaisseur de chaque échantillon avec un outil (lame de rasoir ou pince coupante) n'induisant pas de chauffage ou de tension dans l'échantillon. Le morceau découpé a été inséré dans une capsule en aluminium fermée avec un couvercle de ce métal. Après scellage de l'ensemble, trois orifices ont été pratiqués dans le couvercle pour permettre une meilleure circulation de l'azote et l'échappement des fractions volatiles.
- 30

- 35 Le programme de température était le suivant : maintien pendant 5 minutes à une température choisie nettement en-dessous de la température de transition vitreuse du polymère de l'échantillon (typiquement -20°C) puis montée uniforme par incréments de 20°C par minute jusqu'à 220°C . Les mesures ont été effectuées sous un balayage d'azote de 50 ml / min.

Le degré de gélification de l'échantillon a été apprécié par la mesure de

l'enthalpie de l'endotherme de première fusion (ΔH_a) exprimée en J/g. Cette enthalpie a été calculée par intégration de la surface du pic entre les deux limites suivantes : la limite inférieure était située après la fin de la transition vitreuse (et de l'enthalpie de relaxation endotherme qui peut lui être associée), typiquement
 5 entre 90 et 120°C, de manière à ce que la ligne de base ne coupe pas le tracé DSC ; la limite supérieure était la température de mise en œuvre à laquelle est soumis l'échantillon. Cette température était généralement située entre les deux endothermes de fusion, dus respectivement aux cristallites primaires et secondaires du polymère de l'échantillon. Au cas où un endotherme supérieur
 10 n'était pas observé, la limite supérieure d'intégration a été fixée soit à l'endroit où la ligne de base déviait à nouveau dans la direction endothermique, soit, si cette déviation n'était pas observée, à la température finale du programme de température (220°C). Pour l'intégration, on a utilisé une ligne de base droite, sans correction. La mesure a été reproduite deux fois.

15 Une enthalpie de fusion des cristallites du polymère inférieure à 4 J/g était à lier à une gélification insuffisante ; une enthalpie comprise entre 4 et 6 J/g à une gélification acceptable et une enthalpie supérieure à 6 J/g à une très bonne gélification.

Exemples 1 à 11

20 Pour déterminer l'aptitude à la mise en œuvre par rotomoulage de compositions, une première série d'exemples ont été réalisés en plaçant des compositions sous la forme d'une poudre dans une rigole métallique soumise de manière statique à un chauffage à 200°C pendant une durée comprise entre 0 et 30 minutes dans un four et glissant lentement hors du four. Le four utilisé
 25 était le four METRASTAT IR 5 fabriqué par la société DR. STAPFER GmbH de Düsseldorf.

La stabilité thermique de la composition a été évaluée par la même occasion. Elle correspond au temps en minutes à partir duquel on observe une dégradation de la composition lorsqu'elle est exposée à 200°C.

30 Les compositions testées dans les exemples 1 à 11 sont détaillées ci-après et le tableau 1 ci-après rassemble les résultats obtenus.

Exemple 1 (selon l'invention)

Une composition comprenant

- 100 parties en poids du copolymère rigide, de valeur K égale à 50, contenant
 35 87 % en poids d'unités monomériques de chlorure de vinyle et 13 % en poids d'unités monomériques d'acétate de vinyle, commercialisé sous la

dénomination SOLVIN[®] 550GA par SolVin,

- 0,5 partie en poids de la cire de polyéthylène oxydée commercialisée sous la dénomination A-C[®] 316 par Honeywell,
- 0,7 partie en poids de l'ester d'acide dicarboxylique et d'alcools gras saturés commercialisé sous la dénomination LOXIOL[®] G60 par Cognis, et
- à titre d'organoétain liquide, 3,5 parties en poids du mélange de bis(2-éthylhexyl thioglycolate) de diméthylétain et de tris(2-éthylhexyl thioglycolate) de monométhylétain commercialisé sous la dénomination ADVASTAB[™] TM-181 FS par Rohm & Haas,

10 a été préparée par mélange de ces différents composés dans un mélangeur P600 de Brabender (agitateur planétaire) ; les solides ayant été introduits avant les liquides. La consigne du thermostat était de 95°C et le mélange a été réalisé pendant 10 minutes.

Exemple 2 (selon l'invention)

15 On a reproduit l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition, le copolymère SOLVIN[®] 550GA par le copolymère rigide, de valeur K égale à 45, contenant 85 % en poids d'unités monomériques de chlorure de vinyle et 15 % en poids d'unités monomériques d'acétate de vinyle, commercialisé sous la dénomination LACOVYL[®] GA6015 par Arkema.

20 *Exemple 3 (selon l'invention)*

On a reproduit l'exemple 1 avec une composition comprenant

- 100 parties en poids d'un mélange de polymères comprenant 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, du copolymère SOLVIN[®] 550GA et 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, de l'homopolymère du chlorure de vinyle de valeur K égale à 50 commercialisé sous la dénomination SOLVIN[®] 250SB par SolVin,
- 0,5 partie en poids de la cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316,
- 0,7 partie en poids de l'ester d'acide dicarboxylique et d'alcools gras saturés LOXIOL[®] G60,
- à titre d'organoétain liquide, 3,5 parties en poids de bis(2-éthylhexyl thioglycolate) de dioctylétain commercialisé sous la dénomination MARK[®] 17 MOK par Crompton, et
- 0,5 parties en poids de la silice SIPERNAT 310 commercialisée par Evonik Degussa GmbH.

35 *Exemple 4 (selon l'invention)*

On a reproduit l'exemple 3 sauf que l'on a remplacé, dans la composition,

le mélange de polymères par un autre mélange de polymères comprenant 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, du copolymère SOLVIN[®] 550GA et 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, de l'homopolymère du chlorure de vinyle
 5 SOLVIN[®] 250SB et que l'on a soumis la composition en poudre à une prégélification.

Cette prégélification a été effectuée en extrudeuse au moyen d'une gélifieuse double-vis COPERION ZSK 25, les 4 zones de température étant réglées à : 110°C- 120°C- 130°C- 130°C et la vitesse de rotation de la vis
 10 à 150 tours/minute, ce qui a conduit à un débit de 5 kg/heure. La tête de la compoundeuse était conformée de manière à extruder 2 joncs de 4 mm de diamètre. La granulatrice coupait des granules de 2~3 mm d'épaisseur. Les granules obtenus présentaient un degré de gélification caractérisé par un ΔH_a de 6.4 J/g.

15 Après cette prégélification, les granules ont été broyés pour retrouver une granulométrie suffisamment fine c'est-à-dire des diamètres de grains < 500 μm , au moyen d'un broyeur de type Kolloplex 160Z avant d'être introduit dans la rigole métallique.

Exemple 5 (selon l'invention)

20 On a reproduit l'exemple 1 avec une composition comprenant

- 100 parties en poids d'un mélange de polymères comprenant 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, du copolymère rigide, de valeur K égale à 57, contenant 90 % en poids d'unités monomériques de chlorure de vinyle et 10 % en poids d'unités monomériques
- 25 d'acétate de vinyle, commercialisé sous la dénomination SOLVIN[®] 557 RB par SolVin, et 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, de l'homopolymère du chlorure de vinyle SOLVIN[®] 250SB,
- 0,3 partie en poids de la cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316,
- 0,7 partie en poids de l'ester d'acide dicarboxylique et d'alcools gras saturés
- 30 LOXIOL[®] G60,
- 3,5 parties en poids de l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS, et
- 0,2 parties en poids de la silice SIPERNAT 310.

Exemple 6 (selon l'invention)

35 On a reproduit l'exemple 3 sauf que l'on a remplacé, dans la composition, le mélange de polymères par un autre mélange de polymères comprenant 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, du

copolymère SOLVIN[®] 550GA et 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, de l'homopolymère du chlorure de vinyle SOLVIN[®] 250SB.

Exemple 7 (comparatif)

- 5 On a reproduit l'exemple 1 en remplaçant, dans la composition, le copolymère SOLVIN[®] 550GA par l'homopolymère du chlorure de vinyle SOLVIN[®] 250SB et en ajoutant à la composition 0,5 parties en poids de la silice SIPERNAT 310.

Exemple 8 (selon l'invention)

- 10 On a reproduit l'exemple 1 en réduisant la quantité de cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316 à 0,3 partie en poids et en ajoutant 0,2 partie en poids de la silice SIPERNAT 310.

Exemple 9 (comparatif)

- 15 On a reproduit l'exemple 1 en réduisant la quantité de cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316 à 0,3 partie en poids, en ajoutant 0,2 partie en poids de la silice SIPERNAT 310 et en remplaçant l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS par le stabilisant thermique calcium-zinc liquide MARK[®] CZ 108 commercialisé par Crompton.

Exemple 10 (comparatif)

- 20 On a reproduit l'exemple 1 en réduisant la quantité de cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316 à 0,3 partie en poids, en ajoutant 0,2 partie en poids de la silice SIPERNAT 310 et en remplaçant l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS par le stabilisant thermique étain solide THERMOLITE[®] 8000 commercialisé par Arkema.

25 *Exemple 11 (comparatif)*

- On a reproduit l'exemple 1 en réduisant la quantité de cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316 à 0,3 partie en poids, en ajoutant 0,2 partie en poids de la silice SIPERNAT 310 et en remplaçant l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS par le stabilisant thermique baryum-zinc liquide
30 LANKROMARK[®] LZB 770 commercialisé par Akcros Chemicals.

Tableau 1

Exemple	Polymère (P)	Stabilisant thermique (S)	Prégélifié	Temps nécessaire pour la gélification (minutes)	Degré de gélification (méthode visuelle)	Degré de gélification ($\Delta \square a$ (J/g))	Stabilité thermique (minutes)
1	Copolymère SOLVIN® 550GA	ADVASTAB™ TM-181 FS	non	7	Lisse et translucide	4.8	>30
2	Copolymère LACOVYL® GA6015	ADVASTAB™ TM-181 FS	non	7	Lisse et translucide	n.d.	>30
3	Copolymère SOLVIN® 550GA (70 %) Homopolymère SOLVIN ^(R) 250SB (30 %)	MARK® 17 MOK	non	6	Lisse et translucide	n.d.	>30
4	Copolymère SOLVIN® 550GA (50 %) Homopolymère SOLVIN ^(R) 250SB (50 %)	MARK® 17 MOK	oui	5	Lisse et translucide	11.1	>30
5	Copolymère SOLVIN® 557RB (50 %) Homopolymère SOLVIN ^(R) 250SB (50 %)	ADVASTAB™ TM-181 FS	non	6,5	Lisse et translucide	n.d.	>30
6	Copolymère SOLVIN® 550GA (30 %) Homopolymère SOLVIN ^(R) 250SB (70 %)	MARK® 17 MOK	non	7,5	Lisse et translucide	n.d.	21
7	Homopolymère SOLVIN® 250SB	ADVASTAB™ TM-181 FS	non	>30	Granuleux et blanc	2.5	>30
8	Copolymère SOLVIN® 550GA	ADVASTAB™ TM-181 FS	non	7	Lisse et translucide	4.9	>30
9	Copolymère SOLVIN® 550GA	MARK® CZ 108	non	>30	Granuleux et blanc	2.7	10
10	Copolymère SOLVIN® 550GA	THERMOLITE® 8000	non	>30	Granuleux et blanc	n.d.	10
11	Copolymère SOLVIN® 550GA	LANKROMARK® LZB 770	non	>30	Granuleux et blanc	n.d.	10

n.d. : non déterminé

Exemples 12 à 15

Pour simuler les conditions opératoires prévalant dans une installation comprenant un moule de rotomoulage disposé dans un four, on a placé des compositions, sous la forme d'une poudre, dans un four équipé d'un système permettant un rotomoulage élémentaire par rotation autour d'un axe unique. Le moule était un cylindre en acier de 80 mm de diamètre et de 120 mm de haut tournant à 70 tours/min. Le four a été maintenu à 200°C et la durée d'exposition a été fixée à 20 min. Les compositions testées dans les exemples 12 à 15 sont détaillées ci-après et le tableau 2 ci-après rassemble les résultats obtenus.

10 *Exemple 12*

Une composition identique à celle de l'exemple 5 excepté que le mélange de polymères a été remplacé par le copolymère SOLVIN[®] 550GA et préparée comme décrit à l'exemple 1 a été utilisée.

Exemple 13

15 Une composition identique à celle de l'exemple 4 mais n'ayant pas subi une prégélification, et préparée comme décrit à l'exemple 1, a été utilisée. Après l'opération de rotomoulage, refroidissement et démoulage, on a obtenu un cylindre dont l'épaisseur de paroi était d'environ 2 mm.

Exemple 14

20 Une composition identique à celle de l'exemple 4 ayant également subi une prégélification, et préparée comme décrit à l'exemple 1, a été utilisée. Les granulés obtenus présentaient un degré de gélification caractérisé par un ΔH_a de 6.8 J/g.

25 Après cette prégélification, les granulés ont été broyés pour retrouver une granulométrie suffisamment fine c'est-à-dire des diamètres de grains < 500 μm , au moyen d'un broyeur de type Kolloplex 160Z avant d'être introduit dans le four de rotomoulage.

Après l'opération de rotomoulage, refroidissement et démoulage, on a obtenu un cylindre dont l'épaisseur de paroi était d'environ 2 mm.

30 *Exemple 15*

Une composition identique à celle de l'exemple 7 et préparée comme décrit à l'exemple 1, a été utilisée. Après l'opération de rotomoulage, refroidissement et démoulage, on a obtenu un cylindre dont l'épaisseur de paroi était d'environ 2 mm.

Tableau 2

Exemple	Polymère (P)	Stabilisant thermique (S)	Prégéliné	Degré de gélification (méthode visuelle)	Degré de gélification ($\Delta\alpha$ (J/g))
12	Copolymère SOLVIN [®] 550GA	ADVASTAB [™] TM-181 FS	non	Lisse et translucide	n.d.
13	Copolymère SOLVIN [®] 550GA (50 %) Homopolymère SOLVIN [®] 250SB (50 %)	MARK [®] 17 MOK	non	Lisse et translucide	n.d.
14	Copolymère SOLVIN [®] 550GA (50 %) Homopolymère SOLVIN [®] 250SB (50 %)	MARK [®] 17 MOK	oui	Lisse et translucide	7.3
15	Homopolymère SOLVIN [®] 250SB	ADVASTAB [™] TM-181 FS	non	Granuleux et blanc	n.d.

n.d. : non déterminé

Exemples 16 et 17

Enfin, des compositions ont été soumises à un moulage dans un four industriel de rotomoulage pour la fabrication de boules.

Après remplissage du moule à froid, ce dernier a été mis en rotation sur les deux axes à 10 tours / minute. Après 25 secondes de mise en chauffe à 245°C, la cuisson a été poursuivie pendant 18 minutes puis les boules rotomoulées, d'un poids de 140 g, d'un diamètre de 9,5 cm et d'une densité de 1,3 ont été refroidies hors du four pendant 10 minutes.

Les compositions testées dans les exemples 16 et 17 sont détaillées ci-après.

Exemple 16

Une composition comprenant :

- 100 parties en poids du copolymère SOLVIN[®] 550GA,
- 0,3 parties en poids de la cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316,
- 1 partie en poids du « processing aid » acrylique commercialisé sous la dénomination PARALOID[™] K-175 par Rohm & Haas,
- 3 parties en poids de l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS, et
- 15 parties en poids d'huile de soja époxydée.

Les boules rotomoulées, bien gélifiées ($\Delta H_a = 6.9$ J/g – lisses et translucides) et d'une épaisseur de 1 mm, ont résisté à une chute d'au moins un mètre.

Exemple 17

Une composition comprenant :

- 100 parties en poids d'un mélange de polymères comprenant 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, du copolymère SOLVIN[®] 550GA et 50 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange, de l'homopolymère du chlorure de vinyle SOLVIN[®] 250SB,
- 0,4 parties en poids de la cire de polyéthylène oxydée A-C[®] 316,
- 2 parties en poids de l'huile de castor hydrogénée commercialisée sous la dénomination LOXIOLE[®] G15 par Cognis,
- 0,4 partie en poids du « processing aid » acrylique PARALOID[™] K-175,
- 3,5 parties en poids de l'organoétain liquide ADVASTAB[™] TM-181 FS,
- 4 parties en poids d'huile de soja époxydée,
- 5 parties en poids de diisonylphtalate,
- 0,1 partie en poids de paraffine non fonctionnalisée VESTOWAX[®] SH 105 commercialisée par Degussa,
- 0,5 partie en poids de la silice SIPERNAT 310, et
- 0,01 partie en poids de bleu d'outremer.

Les boules rotomoulées, bien gélifiées (lisses et translucides) et d'une épaisseur de 1 mm, ont résisté à une chute d'au moins un mètre.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'articles caractérisé en ce qu'il comprend une étape de moulage par rotation d'une composition (C) comprenant au moins un polymère du chlorure de vinyle (P) et au moins un stabilisant thermique (S),
5 selon laquelle
- le polymère (P) est un polymère rigide choisi parmi les copolymères (P1) contenant des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées au moins de l'acétate de vinyle et les
10 mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle, la masse moléculaire du polymère (P) étant telle que sa valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 – 2, est comprise entre 45 et 60, et
 - 15 • le stabilisant (S) est choisi parmi les organoétains liquides.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les copolymères (P1) contiennent des unités monomériques dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomérique dérivées de l'acétate de vinyle.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur en
20 chlorure de vinyle dans les copolymères (P1) est comprise entre 85 et 90 % en poids.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les mélanges (M) comprennent au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un copolymère (P1) et au plus
25 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'un homopolymère (P2) du chlorure de vinyle.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le stabilisant thermique (S) est choisi parmi (1) les organoétains contenant au moins une liaison étain-soufre et (2) les carboxylates d'organoétain.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le stabilisant thermique (S) est choisi parmi les thioglycolates d'alkylétain.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition (C) contient un agent anti-adhérent.

5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent anti-adhérent comprend une cire de polyéthylène oxydée.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le temps de séjour de la composition (C) lors de l'étape de moulage par rotation est compris entre 1 et 60 minutes.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la température lors de l'étape de moulage par rotation est comprise entre 150 et 270°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la vitesse de rotation lors de l'étape de moulage par rotation est
15 comprise entre 5 et 100 tours/min.

12. Composition (C) pour mise en œuvre par moulage par rotation comprenant au moins un polymère du chlorure de vinyle (P) et au moins un stabilisant thermique (S), caractérisée en ce que le polymère (P) est un polymère rigide choisi parmi les copolymères (P1) contenant des unités monomériques
20 dérivées du chlorure de vinyle et des unités monomériques dérivées au moins de l'acétate de vinyle et les mélanges (M) comprenant au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un copolymère (P1) et au plus 70 % en poids, par rapport au poids total de polymères dans le mélange (M), d'au moins un homopolymère (P2) du chlorure
25 de vinyle, la masse moléculaire du polymère (P) étant telle que sa valeur K, mesurée selon la norme ISO 1628 – 2, est comprise entre 45 et 60 et en ce que le stabilisant (S) est choisi parmi les organoétains liquides.

13. Utilisation d'une composition (C) selon la revendication 12 pour la fabrication d'articles par moulage par rotation.

- 24 -

14. Articles fabriqués par moulage par rotation d'une composition (C) selon la revendication 12 ou fabriqués par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 759408
FR 1161865

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 617 080 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * exemples 1,2 * * revendications 1,3 * -----	1-14	C08L27/06 B29C41/04
A	DE 31 35 668 A1 (BASF AG [DE]) 11 mai 1983 (1983-05-11) * revendication 1 * * page 3, ligne 30-34 * * page 7, ligne 20-29 * -----	1-14	
A	WO 2011/028140 A1 (INST CHEMII PRZEMYSLOWEJ IM PROF IGNACEGO MOSCICKIEGO [PL]; OBLOJ-MUZA) 10 mars 2011 (2011-03-10) * page 4, ligne 18-22 * -----	1-14	
A	WO 95/16739 A1 (AKCROS CHEM [GB]; HARVEY HEATHER BLUE [GB]; BURLEY JOSEPH WILLIAM [GB]) 22 juin 1995 (1995-06-22) * page 19, ligne 20 - page 20, ligne 6 * * Composition G * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 3 887 519 A (WEISFELD LEWIS B ET AL) 3 juin 1975 (1975-06-03) * colonne 4, ligne 40-42 * * colonne 6, ligne 26-28 * * colonne 7, ligne 15-18 * * exemple 9 * -----	1-14	C08K C08L B29C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 juillet 2012		Rodríguez, Luis	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161865 FA 759408**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0617080	A1	28-09-1994	AU 5789694 A	29-09-1994
			CA 2119990 A1	27-09-1994
			EP 0617080 A1	28-09-1994
			FR 2703060 A1	30-09-1994
			JP 7003098 A	06-01-1995

DE 3135668	A1	11-05-1983	AUCUN	

WO 2011028140	A1	10-03-2011	EP 2473537 A1	11-07-2012
			WO 2011028140 A1	10-03-2011

WO 9516739	A1	22-06-1995	AT 177129 T	15-03-1999
			AU 689521 B2	02-04-1998
			CA 2179191 A1	22-06-1995
			CN 1142841 A	12-02-1997
			CZ 9601771 A3	15-01-1997
			DE 69416861 D1	08-04-1999
			DE 69416861 T2	09-09-1999
			DK 0734414 T3	04-10-1999
			EP 0734414 A1	02-10-1996
			ES 2130578 T3	01-07-1999
			FI 962505 A	17-06-1996
			JP 3113943 B2	04-12-2000
			JP H09506651 A	30-06-1997
			NO 962459 A	11-06-1996
			PL 315125 A1	14-10-1996
			RU 2120950 C1	27-10-1998
			SG 54217 A1	16-11-1998
			US 5744525 A	28-04-1998
			WO 9516739 A1	22-06-1995

US 3887519	A	03-06-1975	AUCUN	
