

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 03.10.90.

③0 Priorité : 07.10.89 JP 26260189.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 12.04.91 Bulletin 91/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA (société de droit japonais) — JP et MITSUBISHI KASEI VINYL KABUSHIKI KAISHA (société de droit japonais) — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Takida Hiroshi, Iwanami Teruo, Akamatsu Yoshimi et Hori Kazuya.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Malemont.

⑤4 Composition de résine thermoplastique à teneur en halogène.

⑤7 Cette invention propose une composition de résine thermoplastique à teneur en halogène comprenant:  
- 100 parties en poids d'une résine thermoplastique à teneur en halogène (A), composée de:  
- 100 à 0,1 pour cent en poids d'un alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1), ayant une teneur en polyuréthane de 10 à 90 pour cent en poids, que l'on peut obtenir par réaction d'un polyol avec un polyisocyanate, en présence d'un polymère de chlorure de vinyle; et  
- 0 à 99,9 pour cent en poids d'un polymère à teneur en halogène différent (a2); et  
- 0,1 à 100 parties en poids d'un polymère d'alcool vinylique pouvant être moulé à l'état fondu (B).

**FR 2 652 814 - A1**



La présente invention porte sur une composition de résine thermoplastique à teneur en halogène, excellente en ce qui concerne l'aptitude à la mise en oeuvre, l'aspect, la résistance, le caractère hydrophile, la résistance aux huiles et aux solvants, et la propriété de barrière aux gaz.

Non seulement les polymères de chlorure de vinyle sont relativement bon marché, mais encore ils ont une clarté élevée et d'excellentes propriétés mécaniques, et ils ont donc été utilisés dans une diversité d'applications, telles que films, feuilles, tuyaux souples, récipients flexibles, tissus enduits, cuirs artificiels, articles en tissu lourd, soles de chaussures, éponges, gainages de fils électriques, ustensiles ménagers, etc.

Ayant les avantages mentionnés ci-dessus d'une part, les polymères de chlorure de vinyle sont désavantageux d'autre part, par le fait qu'ils ne sont pas satisfaisants dans l'aptitude à la mise en oeuvre, le caractère hydrophile, la résistance aux huiles et aux solvants, la propriété de barrière aux gaz, et l'adhérence aux substrats.

Pour améliorer l'aptitude à la mise en oeuvre, le caractère hydrophile et d'autres propriétés des polymères de chlorure de vinyle, il a été mis en pratique de mélanger ces résines, par la technique du mélange mécanique des polymères, avec 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 d'emballage barrière 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.

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

- 5 (a) une résine thermoplastique (comprenant du  
poly(chlorure de vinyle)) ;
- (b) un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé ;  
et
- 10 (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 possède une  
compatibilité remarquablement améliorée.

La publication du brevet japonais n° 59-39 464  
15 décrit un alliage polymère de chlorure de vinyle-  
polyuréthane, que l'on peut obtenir en faisant réagir un  
polyol avec un polyisocyanate, en présence d'un polymère de  
chlorure de vinyle. Cependant, ce document ne fait pas  
référence à une combinaison d'un tel alliage de polymères  
20 avec un polymère d'alcool vinylique.

L'incorporation d'un copolymère éthylène-acétate  
de vinyle hydrolysé dans une résine thermoplastique à  
teneur en halogène, telle qu'un polymère de chlorure de  
vinyle, conduit à des améliorations du caractère hydro-  
25 phile, de la résistance aux huiles et aux solvants et de la  
propriété de barrière aux gaz, la compatibilité médiocre  
propre des deux résines rend difficile le moulage en grande  
série, et, de plus, les produits que l'on peut obtenir à  
partir de celles-ci par moulage à l'état fondu ont des  
30 problèmes de matières étrangères et de décoloration, de  
même que des propriétés mécaniques médiocres.

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

L'objectif de la présente invention est de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus à l'aide d'un certain mélange de polymères alliés en tant qu'au moins une partie de la résine thermoplastique à teneur en halogène, par l'addition d'un polymère d'alcool vinylique à une résine thermoplastique à teneur en halogène pour améliorer ses propriétés.

La présente invention se rapporte donc à une composition de résine thermoplastique à teneur en halogène comprenant :

- 100 parties en poids d'une résine thermoplastique à teneur en halogène (A), composée de :
  - 100 à 0,1 pour cent en poids d'un alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1), ayant une teneur en polyuréthane de 10 à 90 pour cent en poids, que l'on peut obtenir par réaction d'un polyol avec un polyisocyanate, en présence d'un polymère de chlorure de vinyle ; et
- 0 à 99,9 pour cent en poids d'un polymère à teneur en halogène différent (a2) ; et
- 0,1 à 100 parties en poids d'un polymère d'alcool vinylique pouvant être moulé à l'état fondu (B).

Cette invention est décrite plus en détail ci-après.

#### Résine thermoplastique à teneur en halogène (A)

La résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est soit un alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1), soit un mélange dudit alliage (a1) et d'un polymère à teneur en halogène différent (a2).

Alliage (a1)

L'alliage polymère de chlorure de vinyle-  
polyuréthane (a1) est obtenu par réaction d'un polyol avec  
un polyisocyanate en présence d'un polymère de chlorure de  
5 vinyle.

Cette réaction peut être effectuée avantageusement de la façon suivante.

Le polyol est ajouté au polymère de chlorure de vinyle sous forme pulvérulente ou granulaire en vue de  
10 l'imprégnation, et l'on fait suivre par l'addition du polyisocyanate, de sorte qu'un polyuréthane soit formé dans les particules de poudre ou granulaires dudit polymère de chlorure de vinyle. Un autre procédé de réaction comprend le mélange conjoint du polymère de  
15 chlorure de vinyle pulvérulent ou granulaire, du polyol et du polyisocyanate, pour obtenir un polyuréthane.

La teneur en polyuréthane de l'alliage résultant doit se situer dans la plage de 10 à 90% en poids. Lorsque la teneur en polyuréthane est inférieure à  
20 la plage ci-dessus, l'effet d'amélioration de la compatibilité des polymères est sacrifié.

L'expression "polymère de chlorure de vinyle", telle qu'elle est utilisée dans le texte de la présente demande de brevet, désigne non seulement un homopolymère de  
25 chlorure de vinyle, mais n'importe quel copolymère de chlorure de vinyle avec un ou plusieurs autres comonomères, tels que l'acétate de vinyle, l'éthylène, le chlorure de vinylidène, etc.

Parmi les matières pour l'uréthannation, le  
30 polyol comprend les polyester polyols (polyester polyols condensés, polyester polyols de type lactone, polycarbonate diols, etc) et les polyéther polyols. Parmi les polyester polyols condensés, se trouvent les produits de réaction d'acides dicarboxyliques, tels que l'acide adipique,  
35 l'acide succinique, l'acide azélaïque, l'acide pimellique, l'acide sébacique, l'acide phtalique, etc.) ou leurs esters

d'alkyle inférieurs avec des diols aliphatiques linéaires (tels que l'éthylène glycol, le butanediol-1,4, l'hexanediol-1,6, le décaméthylène glycol-1,10, etc.) ou des diols aliphatiques ayant des chaînes latérales (tels que le  
 5 propylène glycol-1,2, le butanediol-1,3, le diméthyl-2,5 hexanediol-2,5, le diéthyl-2,2 propanediol-1,3, le néopentyl glycol, etc.). Parmi les polyéther polyols, se trouvent le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, le polyalkylène glycol à base  
 10 de glycérol, etc.

Parmi les matières pour l'uréthannation, le polyisocyanate comprend, entre autres, les diisocyanates aliphatiques ou alicycliques, tels que le tétraméthylène diisocyanate, le pentaméthylène diisocyanate,  
 15 l'hexaméthylène diisocyanate, le lysine diisocyanate, le cyclohexylméthane diisocyanate, le triméthyl-2,2,4 ou -2,4,4 hexaméthylène diisocyanate, l'isopropylidène-bis(cyclohexyl-4 isocyanate), le méthyl-cyclohexane diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, etc, le tolylène  
 20 diisocyanate-2,4 ou -2,6, le diphénylméthane diisocyanate-4,4', le méthyl-3 diphénylméthane-diisocyanate-4,4', le m- ou le p-phénylène diisocyanate, le chlorophénylène-diisocyanate-2,4, le naphtalène-diisocyanate-1,5, le xylylène diisocyanate, le tétraméthyl-  
 25 xylylène diisocyanate et les produits d'addition polyalcool-polyisocyanate.

Dans la conduite de la réaction d'uréthannation, un agent d'allongement de chaîne, tel qu'un alcool polyatomique une polyamine ou similaires, peut être employé.

### 30 Un polymère à teneur en halogène différent (a2)

Comme exemples de polymère à teneur en halogène (a2) autre que ledit alliage (a1), on peut mentionner un polymère de chlorure de vinyle, un polymère de chlorure de vinylidène, le polyéthylène chloré, le polypropylène  
 35 chloré, un copolymère éthylène-acétate de vinyle chloré, le

polyéthylène chlorosulfoné, etc. Sont particulièrement souhaitables les résines de chlorure de vinyle, à savoir un homopolymère de chlorure de vinyle et les copolymères de chlorure de vinyle avec d'autres comonomères.

5 Polymère d'alcool vinylique (B)

Le polymère d'alcool vinylique (B) comprend, entre autres, des homopolymères et des copolymères d'alcool vinylique pouvant être moulés à l'état fondu, tels que les alcools polyvinyliques de degrés de polymérisation  
10 relativement bas, les acétates polyvinyliques partiellement hydrolysés, les produits de post-modification (acétalisés, cétaisés et cyanoéthérés) d'alcools polyvinyliques, et les copolymères hydrolysés d'acétate de vinyle avec divers  
15 monomères copolymérisables avec lui (par exemple, des oléfines, telles que l'éthylène, le propylène, l'isobutène, l' $\alpha$ -octène, l' $\alpha$ -octadécène, etc, les acides carboxyliques insaturés, ou leurs sels, esters alkyliques partiels, esters alkyliques, nitriles, amides ou anhydrides, les  
20 acides sulfoniques insaturés ou leurs sels, esters vinyliques autres que l'acétate de vinyle, etc.). Cependant, il doit être entendu que la proportion du monomère ou des monomères copolymérisable(s) avec l'acétate de vinyle ne doit pas être supérieure à 30 pour cent en moles, excepté que, dans le cas de l'éthylène, sa  
25 proportion ne doit pas dépasser 75 pour cent moles.

Parmi les polymères mentionnés ci-dessus, un copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé, ayant un degré de saponification de l'acétate de vinyle (teneur en éthylène : 20-75% en moles, de préférence, 25-60% en moles)  
30 qui n'est pas inférieur à 50 pour cent en moles (de préférence, non inférieur à 70 pour cent en moles) est le plus utile. Les polymères d'alcool vinylique se situant à l'extérieur de la composition de copolymère ci-dessus sont insuffisants dans leur potentiel à améliorer les propriétés  
35 de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A). Il

doit également être entendu que, pour autant que la plage mentionnée ci-dessus de la composition de copolymère soit respectée, le polymère d'alcool vinylique (B) peut contenir d'autres comonomères dans des proportions mineures.

Parmi ces polymères d'alcool vinylique (B), un polymère d'alcool vinylique, à faible teneur en cendres et à faible teneur en métaux alcalins, ayant 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.

Etant donné que la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est généralement moulée à une température ne dépassant pas 200°C, n'importe quel polymère d'alcool vinylique (B), ayant un point de fusion dépassant 200°C, ne sera pas complètement dispersé dans (A) et, de ce fait, les propriétés physiques du produit résultant peuvent ne pas être totalement satisfaisantes.

De plus, si la teneur en cendres et/ou la teneur en métaux alcalins de (B) dépasse une certaine limite, la résine thermoplastique à teneur en halogène est susceptible de subir une décoloration et une décomposition.

Le copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé peut, de façon générale, être préparé par hydrolyse (saponification) d'un copolymère d'acétate de vinyle à l'aide d'un catalyseur alcalin. Cependant, l'eau industrielle et les réactifs industriels utilisés généralement contiennent des sels métalliques comme impuretés et le catalyseur de saponification (un hydroxyde de métal alcalin) reste en tant qu'acétate de métal alcalin après la réaction, avec le résultat que de telles impuretés et un tel acétate de métal alcalin ont tendance à être contenus dans le polymère saponifié séparé par précipitation ou filtration à partir du mélange réactionnel de saponification. Bien qu'elles dépendent de divers facteurs, tels que la teneur en comonomère de la résine, le degré de saponification, les conditions de la réaction de

saponification, etc., la teneur en cendres et celle en métaux alcalins du copolymère d'acétate de vinyle hydrolysé ainsi obtenu vont habituellement respectivement d'environ 5 000 à 50 000 ppm et d'environ 4 000 à 40 000 ppm.

5 Dans la fabrication d'alcool polyvinylique ou d'un produit de modification de celui-ci, un acide ou un alcali est utilisé comme catalyseur. Lorsqu'un acide est utilisé comme catalyseur, un hydroxyde métallique ou un carbonate est utilisé dans l'étape de neutralisation après  
10 la réaction. Par conséquent, une assez bonne quantité de métal alcalin est contenue de façon inévitable.

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,  
15 repris dans une cuvette d'évaporation en platine et carbonisé au moyen d'un dispositif de chauffage électrique et d'un brûleur à gaz. La résine carbonisée est ensuite introduite dans un four électrique maintenu à 400°C. La température du four est ensuite élevée jusqu'à 700°C,  
20 température à laquelle elle est complètement réduite en cendres en l'espace de 3 heures. Les cendres sont retirées du four, on les laisse refroidir pendant 5 minutes, puis on les laisse reposer dans un dessiccateur pendant 25 minutes. Finalement, les cendres sont pesées de façon précise.

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

Le copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé devant être utilisé conformément à l'invention a,  
35 de préférence, une teneur en cendres, telle que déterminée par le mode opératoire ci-dessus, ne dépassant pas 300 ppm, de façon davantage 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 décrit ci-dessus, ne dépassant pas 200 ppm, de façon davantage souhaitable, ne  
5 dépassant pas 35 ppm, et pour 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 mention-  
10 nées ci-dessus, mais, en raison de diverses limitations imposées sur la purification en production industrielle, les limites inférieures pratiques sont d'environ 1 ppm pour les cendres et d'environ 0,5 ppm pour les métaux alcalins.

Le copolymère d'alcool vinylique mentionné ci-dessus, pauvre en cendres et en métaux alcalins, peut être  
15 préparé comme suit. Les poudres, granules ou pastilles dudit copolymère d'alcool vinylique sont lavées soigneusement avec un acide, de préférence, une solution d'un acide faible dans l'eau ou un solvant organique, tel que le méthanol, pour éliminer les sels responsables  
20 desdites cendres et desdits métaux alcalins, puis elles sont, de préférence, lavées avec de l'eau ou un solvant organique, tel que le méthanol, pour éliminer de la résine l'acide absorbé, et elles sont séchées.

A ce propos, l'eau à utiliser dans la prépa-  
25 ration de solutions aqueuses ou dans le mode opératoire de lavage est de l'eau désionisée, et la même chose s'applique à la description suivante.

Comme exemples de l'acide faible mentionné ci-dessus, on peut mentionner l'acide acétique, l'acide  
30 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, un acide faible ayant une valeur de pKa non inférieure à 3,5 à 25°C  
35 est préféré.

Après le traitement par un acide faible ci-dessus et, soit avant, soit après le lavage avec de l'eau ou un solvant organique, tel que le méthanol, on effectue, de préférence, un autre traitement par une solution aqueuse diluée d'acide fort, par exemple, un acide organique ayant une valeur de pKa ne dépassant pas 2,5 à 25°C, tel que l'acide oxalique, l'acide maléique, etc., ou un acide minéral, tel 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 accomplie de façon plus efficace.

### Formulation

La proportion dudit alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1) dans ladite résine thermo-plastique à teneur en halogène (A) doit se situer dans la plage allant de 0,1 à 100% en poids, le complément représentant le polymère à teneur en halogène (a2), tel que le polymère de chlorure de vinyle ordinaire. Si la proportion de l'alliage (a1) est inférieure à 0,1%, la compatibilité avec le polymère d'alcool vinylique (B) sera insuffisante, avec le résultat que l'aspect et les propriétés physiques des articles moulés seront affectés de façon défavorable.

La proportion du polymère d'alcool vinylique (B) rapportée à 100 parties en poids de la résine thermo-plastique à teneur en halogène constituée par ledit alliage (a1) et un autre polymère à teneur en halogène (a2) est choisie à l'intérieur de la plage allant de 0,1 à 100 parties en poids. La plage préférée va de 0,5 à 50 parties en poids.

Si la proportion du polymère d'alcool vinylique (B) est trop faible, l'effet d'amélioration sur les propriétés de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) ne sera pas suffisant, alors que l'utilisation du polymère d'alcool vinylique (B) en excès de la plage

mentionnée ci-dessus nuira aux propriétés utiles propres de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A).

#### Autres additifs

La composition de résine thermoplastique à teneur en halogène de cette invention peut comprendre, en plus des composants décrits ci-dessus, divers additifs qui sont utilisés de façon classique pour la résine de poly(chlorure de vinyle), tels que des plastifiants, des antioxydants, des stabilisants, des stabilisants auxiliaires, des absorbeurs de rayonnement ultraviolet, des teintures 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 retardateurs de flamme, des agents améliorant la résistance aux chocs, etc. De plus, à moins que l'objectif et les résultats de cette invention ne soient compromis, d'autres types de résines thermoplastiques peuvent également être incorporés.

#### Séquence de mélange

L'alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane thermoplastique (a1) et l'autre polymère à teneur en halogène (a2), le polymère d'alcool vinylique (B) et n'importe quels autres additifs peuvent être mélangés simultanément ou dans un ordre choisi à volonté, et le composé résultant est soumis au moulage à l'état fondu.

#### Moulage à l'état fondu

Comme techniques de moulage à l'état fondu qui peuvent être employées, n'importe lequel des procédés de moulage par calandrage, moulage par extrusion, moulage par injection et moulage par soufflage, peut être employé.

## RESULTATS DE L'INVENTION

Conformément à l'invention dans laquelle, dans le moulage à l'état fondu d'un mélange de polymères constitué par une résine thermoplastique à teneur en halogène (A) et un polymère d'alcool vinylique (B), un certain alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1) est utilisé en tant qu'au moins une partie de ladite résine thermoplastique à teneur en halogène (A), le défaut de compatibilité entre le polymère d'alcool vinylique (B) et la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) est efficacement amélioré, avec le résultat que l'aptitude au moulage de la composition et l'effet d'amélioration du polymère d'alcool vinylique (B) sur les propriétés physiques de la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) sont remarquablement améliorés.

Par conséquent, dans le moulage par calandrage, le problème de l'adhérence de la composition de moulage au rouleau métallique ou "plateout" est éliminé, le moulage par extrusion pouvant être effectué en continu pour une opération de grande série. De plus, la décoloration des articles moulés est inhibée de façon efficace, et l'aspect et les propriétés physiques des articles moulés sont améliorés de façon remarquable.

## EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent encore la présente invention.

## - Choix des Matières -

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

Résine thermoplastique à teneur en halogène (A)

## - Alliage (a1) -

(a1-1) Une partie en poids de stéarate de calcium a été  
mélangée avec 1 partie en poids de stéarate de  
5 zinc, et le mélange a été broyé dans un  
mélangeur Henshel à une vitesse élevée, pendant  
2 minutes, afin de préparer une poudre de  
poly(chlorure de vinyle), avec un degré de  
polymérisation de 1100. A 100 parties de ce  
10 poly(chlorure de vinyle), on a ajouté  
100 parties en poids d'un polyester polyol ayant  
une masse moléculaire de 2000, tel que préparé  
par condensation de l'acide adipique avec un  
mélange butanediol-1,4/néopentyl glycol (rapport  
15 en moles : 9/1) et chauffé au préalable à 70°C.  
Le mélange a été agité à 100°C pendant  
10 minutes, après quoi 9 parties en poids de  
tolylène diisocyanate ont été ajoutées. La  
température a été portée à 110°C, et le mélange  
20 réactionnel a encore été agité à cette  
température pendant 1 heure, pour effectuer la  
réaction d'uréthannation.  
Le mélange réactionnel a été refroidi à la  
température ambiante, pour donner un alliage  
25 poly(chlorure de vinyle)-polyuréthane. La  
teneur en polyuréthane de cet alliage était de  
52%.

(a1-2) A l'aide de 100 parties en poids d'un  
30 poly(chlorure de vinyle) particulière, ayant un  
degré de polymérisation de 1100, 1 partie en  
poids de stéarate de calcium, 1 partie en poids  
de stéarate de zinc, 40 parties en poids d'un  
polyester polyol, préparé par condensation  
d'acide adipique avec un mélange butanediol-1,4/

néopentyl glycol (rapport molaire : 9/1) et 5 parties en poids de diphénylméthane diisocyanate, on a obtenu un alliage particulière poly(chlorure de vinyle)-polyuréthane, avec, par ailleurs, les mêmes conditions que pour (a1-1). La teneur en polyuréthane de cet alliage était de 30%.

(a1-3) A l'aide de 100 parties en poids d'un poly(chlorure de vinyle) particulière, ayant un degré de polymérisation de 1100, 1 partie en poids de stéarate de calcium, 1 partie en poids de stéarate de zinc, 140 parties en poids d'un polyester polyol ayant une masse moléculaire de 2000, tel que préparé par condensation d'acide sébacique avec de l'hexanediol-1,6, et 12 parties en poids de tolylène diisocyanate, on a obtenu un alliage poly(chlorure de vinyle)-polyuréthane, avec, par ailleurs, les mêmes conditions que pour (a1-1). La teneur en polyuréthane de cet alliage était de 60%.

- Autre Polymère à Teneur en Halogène (a2) -

(a2-1) Poly(chlorure de vinyle) (degré de polymérisation : 800).

(a2-2) Copolymère chlorure de vinylidène-acrylate de méthyle (acrylate de méthyle : 7% en moles)

Polymère d'alcool vinylique (B)

(B-1) 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).

(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,  
5 teneur en sodium métallique : 4,0 ppm).

(B-3) Hydrolysats de copolymère dodécène-1-acétate de  
vinyle (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  
10 cendres : 215 ppm, teneur en sodium métallique :  
140 ppm).

(B-4) Alcool polyvinylique (degré de polymérisation :  
500, degré de saponification : 70,0% en moles,  
p.f. : 170°C, teneur en cendres : 120 ppm,  
15 teneur en sodium métallique : 70 ppm).

- Formulation et Conditions de Moulage -

A l'aide des matières ci-dessus dans les  
proportions indiquées dans le Tableau 1, un mélangeage  
préalable a été effectué, puis les composés respectifs ont  
20 été moulés par extrusion dans les conditions décrites ci-  
après. Dans ce qui suit, toutes les parties sont en poids.

Cependant, dans le cas où la résine  
thermoplastique à teneur en halogène (a2) était le  
poly(chlorure de vinyle), la formulation de la composition  
25 et les conditions de moulage étaient les suivantes :

(Formulation de la composition)

	Alliage (a1) .....	Comme indiqué
	Poly(chlorure de vinyle) (a2) .....	Comme indiqué
	(100 parties pour (a1) et (a2) combinés)	
30	Polymère d'alcool vinylique (B) .....	Comme indiqué
	Huile de soja époxydée .....	3 parties

Stéarate de calcium ..... 0,5 partie  
 Stéarate de zinc ..... 0,5 partie  
 Stéaroylbenzoylméthane ..... 0,2 partie

(Conditions de moulage par extrusion)

5 Extrudeuse : une machine à extruder de 30 mm  
 (diamètre)  
 Filière en T : 200 mm de largeur, épaisseur de  
 feuille de 0,3 mm  
 Vis : vis sans fin à pas constant, L/D=20,  
 10 rapport de compression : 3,0, vitesse  
 de rotation : 30 tpm  
 Température : C1 : 130°C, C2 : 175°C, C3 : 180°C  
 H : 170°C, D : 180°C  
 Grille : 177 µm d'ouverture de maille  
 15 (80 mesh) x 2  
 Bobine réceptrice : 85-90°C.

Lorsque la résine thermoplastique à teneur en  
 halogène (a2) était un copolymère chlorure de vinylidène-  
 acrylate de méthyle, la formulation de la composition et  
 20 les conditions de moulage par extrusion ont été fixées  
 comme suit :

(Formulation de la composition)

Alliage (a1) ..... Comme indiqué  
 Copolymère chlorure de vinylidène-  
 25 acrylate de méthyle (A-2) ..... Comme indiqué  
 (100 parties pour (a1) et (a2) combinés)  
 Polymère d'alcool vinylique (B) ..... Comme indiqué  
 Huile de soja époxydée ..... 3 parties  
 Stéarate de calcium ..... 0,5 partie  
 30 Stéarate de zinc ..... 0,5 partie  
 Stéaroylbenzoylméthane ..... 0,2 partie

(Conditions de moulage)

Extrudeuse : une machine à extruder de 40 mm  
(diamètre)

5 Vis : L/D=23, rapport de compression : 3,2 ;  
30 tpm

(Les autres conditions sont les mêmes que pour le procédé d'extrusion décrit précédemment).

Les conditions et résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1

	Formulation de la composition composant/parties	Incident de moulage	Aspect du produit	Propriétés du produit		
				Transmittance lumineuse totale (%)	Résistance au choc N.cm/cm <sup>2</sup> (kg.cm/cm <sup>2</sup> )	Demi-temps de décharge (en sec.)
Exemple 1	a1-1 100 B-1 10	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	87	Non détruit	55
Exemple 2	a1-1 30 a2-1 70 B-1 20	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	83	> 725,94 (> 74)	28
Exemple 3	a1-1 20 a2-1 80 B-2 20	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	79	> 549,36 (> 56)	30
Exemple 4	a1-1 30 a2-1 70 B-3 10	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	85	> 598,41 (> 61)	25
Exemple 5	a1-2 100 B-2 10	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	86	Non détruit	50
Exemple 6	a1-2 70 a2-1 30 B-4 5	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	84	Non détruit	25
Exemple 7	a1-2 80 a2-2 20 B-4 5	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	85	Non détruit	28

Tableau 1 (suite)

	Formulation de la composition/composant/parties	Incident de moulage	Aspect du produit	Propriétés du produit		
				Transmittance lumineuse totale (%)	Résistance au choc N.cm/cm <sup>2</sup> (kg.cm/cm <sup>2</sup> )	Demi-temps de décharge (en sec.)
Exemple 8	a1-3 100 B-3 5	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	87	Non détruit	30
Exemple 9	a1-3 100 B-4 5	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	87	Non détruit	29
Exemple 10	a1-3 25 a2-1 75 B-1 20	Pas d'incidents	Coloration: aucune YP : aucuns Stries : aucunes	83	> 686,7 (> 70)	55
Exemple Comparatif 1	a2-1 100 B-1 10	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: jaune YP : multiples Stries : S	70	29,43 (3)	180
Exemple Comparatif 2	a2-1 100 B-2 10	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: jaune YP : multiples Stries : S	75	29,43 (3)	250
Exemple Comparatif 3	a2-1 100 B-3 5	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: jaune YP : multiples Stries : S	55	19,62 (2)	200
Exemple Comparatif 4	a2-2 100 B-4 5	Bavures, marque de coulée, à-coup	Coloration: jaune YP : multiples Stries : S	60	19,62 (2)	250

(NOTE) : dans la colonne "Aspect de produit", "Stries : S" signifie qu'il y a des stries.

La détermination et l'évaluation ont été faites de la façon suivante.

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

L'aspect des éprouvettes moulées a été évalué après 8 heures de moulage en continu en termes de décoloration, d'yeux de poissons (YP), de stries, etc.

La transmittance totale de la lumière a été mesurée conformément à 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 JIS K 7110. Dans le tableau, l'expression "non détruit" signifie que 10 spécimens étaient invariablement non-détruits, et >725,94 (>74), >686,7 (>70), >598,41 (>61) et >549,36 (>56) signifient que les valeurs minimales pour 10 spécimens étaient de respectivement 725,94 (74), 686,7 (70), 598,41 (61) et 549,36 (56).

Le demi-temps de décharge a été mesuré à l'aide d'un "honestmètre". Avec la résine thermoplastique à teneur en halogène (A) seule, le demi-temps de décharge était de  $\infty$  pour n'importe lequel parmi (a1-1), (a1-2), (a1-3), (a2-1) et (a2-2) ou n'importe quel mélange de ceux-ci.

## REVENDEICATIONS

1 - Composition de résine thermoplastique à teneur en halogène, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- 5 - 100 parties en poids d'une résine thermoplastique à teneur en halogène (A), composée de :
- 100 à 0,1 pour cent en poids d'un alliage polymère de chlorure de vinyle-polyuréthane (a1), ayant une teneur en polyuréthane de 10 à 10 90 pour cent en poids, que l'on peut obtenir par réaction d'un polyol avec un polyisocyanate, en présence d'un polymère de chlorure de vinyle ; et
  - 0 à 99,9 pour cent en poids d'un polymère à 15 teneur en halogène différent (a2) ; et
  - 0,1 à 100 parties en poids d'un polymère d'alcool vinylique pouvant être moulé à l'état fondu (B).

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit polymère d'alcool 20 vinylique (B) est un polymère d'alcool vinylique, à faible teneur en cendres, à faibles 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.

25 3 - 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 30 vinyle non inférieur à 50 pour cent en moles.

35 4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit copolymère éthylène-acétate de vinyle hydrolysé est un copolymère éthylène-acétate de vinyle 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.