



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵: C08L23/08, 23/16, 53/02 C08L 101/00, C08J 11/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/05111 (43) Date de publication int.: 18 mars 1993 (18.03.93)
(21) Numéro de la demande int.: PCT/BE92/00036 (22) Date de dépôt int.: 1 septembre 1992 (01.09.92) (30) Données relatives à la priorité: 9100817 2 septembre 1991 (02.09.91) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SPIDER NAAMLOZE VENNOOTSCHAP [BE/BE]; Europarklaan 83, B-3530 Houthalen (BE). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): SON, Andries, Theodorus [NL/NL]; Prinsenhof 2, NL-6715 LP Ede (NL). (74) Mandataire: LEMAIRE, Guy; Bureau Vander Haeghen S.A., Rue Colonel Bourg 108A, B-1040 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: FI, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: POLYMER-BASED ADDITIVE COMPOSITION (54) Titre: COMPOSITION D'ADDITIFS A BASE DE POLYMERES (57) Abstract A polymer composition including the following polymer-based additives in the proportions given: A) 1-89 parts by weight of one or more ethylene vinyl acetate copolymers for increasing the barrier properties of components made of synthetic materials; B) 5-74 parts by weight of one or more ethyl-based terpolymers, an acrylic compound and a maleic anhydride; C) 5-25 parts by weight of one or more ethylene-propylene-diene rubbers and/or trans-polyoctenyl rubber; and D) 0-69 parts by weight of one or more styrene-butadiene or styrene-isoprene-styrene block copolymers and/or an acrylic ethylene-ester copolymer for increasing the compatibility of styrene-containing synthetic materials. (57) Abrégé La composition de polymères selon l'invention comprend les additifs suivants à base de polymères dans les proportions suivantes: A) 1-89 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, pour augmenter les propriétés-barrière des composants de matière synthétique; B) 5-74 parties pondérales d'un ou plusieurs terpolymères à base d'éthyle, d'un composé acrylique et d'anhydride maléique; C) 5-25 parties pondérales d'un ou plusieurs caoutchoucs éthylène-propylène-diène et/ou caoutchouc trans-polyoctényle; et D) 0-69 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères en bloc styrène-butadiène ou styrène-isoprène-styrène et/ou copolymère éthylène-ester acrylique, pour augmenter la compatibilité des matières synthétiques contenant du styrène.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	MN	Mongolie
AU	Australie	FR	France	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NO	Norvège
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	PT	Portugal
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TD	Tchad
DE	Allemagne	MG	Madagascar	TG	Togo
DK	Danemark	ML	Mali	UA	Ukraine
ES	Espagne			US	Etats-Unis d'Amérique

COMPOSITION D'ADDITIFS A BASE DE POLYMERES

5 L'invention concerne une composition d'additifs à base de polymères destinés à des matières synthétiques, un procédé de préparation et utilisation de ceux-ci en tant qu'agents de compatibilité.

10 Les agents de compatibilité sont des additifs pour matières synthétiques qui possèdent la propriété de se lier tant chimiquement que physiquement à un grand nombre de matières synthétiques diverses.

15 De cette façon, on parvient à mélanger de manière homogène ou non et en liaison les unes aux autres, diverses matières synthétiques, en vue de préparer des mélanges ou des combinaisons de matières synthétiques qui possèdent des propriétés que l'on ne retrouve pas dans une matière synthétique simple.

20 La plupart des matières synthétiques ne sont pas compatibles entre elles d'emblée, ce qui a pour conséquence que le mélange de deux ou plusieurs matières synthétiques incompatibles entre elles, fournit un produit final qui possède des caractéristiques mécaniques déplorables.

25 Dans certains mélanges de matières synthétiques il s'avère précisément que les composants ne s'unissent pas de manière homogène, mais que l'une des phases soit continue et que

l'autre phase subsiste en tant que phase discontinue sous forme de particules.

5 De cette manière, une certaine cohésion doit nécessairement être présente entre la phase discontinue et la phase continue, afin que la phase discontinue puisse stopper la formation de craquelures comme dans l'ABS, le polystyrène résilient, les polyamides renforcés de caoutchouc et
10 le polycarbonate renforcé de caoutchouc. On obtient cela par l'insémination de monomères correspondant aux monomères qui donnent lieu au polymère de la phase continue. On obtient le même résultat en utilisant un additif qui agit comme agent d'émulsion
15 d'un polymère.

Ceci est possible au cours de la fabrication des polymères mais non pas lors du façonnage du produit fini, comme le granulat ou la poudre en cas
20 de compoundisation.

Des résidus de matières synthétiques techniques, ne sont pratiquement pas recyclables en cas de mélange.

25 Grâce à cette invention il est toutefois possible d'obtenir avec la composition de polymère, additionnée à des mélanges de polymères à deux ou trois composants par compoundisation, une
30 compatibilité mutuelle entre des composants non compatibles entre eux et de créer ainsi de nouveaux mélanges choisis de polymères qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, provenant de chacun des composants pris isolément.

Les matières synthétiques possèdent en général, des propriétés très spécifiques qui sont inconciliables avec celles d'autres matières synthétiques. En pratique, cela signifie que des propriétés telles que la résilience, la rigidité, l'aspect brillant, etc d'un produit fini rétrograde dès le moment où plusieurs matières synthétiques sont mélangées.

La cause est la soi-disant incompatibilité des matières synthétiques entre elles.

On connaît par le document EP-B-0 287 140 une composition de polymères pour améliorer la miscibilité des résines synthétiques.

La composition de polymères contient le produit de réaction des additifs suivants :

- a) 30 à 70 parties en poids d'un ou plusieurs caoutchoucs d'éthylène/propylène/diène,
- b) 30 à 70 parties en poids d'un ou de plusieurs copolymères d'éthylène/acétate de vinyle ayant une concentration en acétate de vinyle de 18 à 40% en poids, et
- c) 1 à 25 parties en poids d'un ou de plusieurs copolymères d'éthylène/oléfine-1, l'oléfine-1 étant choisie parmi les oléfines-1 contenant 4 atomes de carbone ou plus.

L'inconvénient de cette composition réside dans le fait qu'elle ne contient qu'un nombre restreint de groupes fonctionnels et ne se mélange ainsi qu'avec quelques matières synthétiques. En outre, la proportion du mélange est limitée.

Un mélange composé de polypropylène et de polyamide 6 ou 6,6 auquel une quantité optimale d'environ 5% de la composition susdite est ajoutée peut tout au plus contenir 10% de polyamide. En présence de plus de 10% en poids de polyamide, il apparaît une délamination. Un mélange choisi de polyéthylène et de polyamide 6 ou 6,6 auquel on ajoute environ 5% de la composition de polymères peut contenir tout au plus 15% de polyamide. En présence de plus de 15% en poids de polyamide, une délamination apparaît. Tant dans le mélange choisi de polypropylène-polyamide que le mélange choisi de polyéthylène-polyamide on n'observe aucune amélioration de la propriété de barrière par rapport aux propriétés de barrière du polypropylène ou du polyéthylène.

Le but de l'invention est de rendre compatibles entre eux des composants de matières synthétiques incompatibles, de sorte que les propriétés de chacun des composants puissent être utilisées au mieux dans le but pour lequel le mélange de matières synthétiques a été réalisé.

Ceci vaut tant pour les composants vierges, que ceux qui sont recyclés et les mélanges combinés des deux.

La composition de polymères selon l'invention, contient les additifs suivants dans les proportions suivantes :

- 5
- A) 1-89 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, pour augmenter les propriétés de barrière des composants de matière synthétique;
- B) 5-74 parties pondérales d'un ou plusieurs terpolymères à base d'éthyle, d'un composé acrylique et d'anhydride maléique;
- 10 C) 5-25 parties pondérales d'un ou plusieurs caoutchoucs éthylène-propylène-diène et/ou caoutchouc trans-polyoctényle; et
- 15 D) 0-69 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères en bloc styrène-butadiène ou styrène-isoprène-styrène et/ou copolymère éthylène-ester acrylique, pour augmenter la compatibilité des matières synthétiques contenant du styrène.

20

La composition consiste en des additifs multifonctionnels ayant un spectre d'action le plus large possible, qui peut rendre compatibles des mélanges de deux matières synthétiques différentes ou plus et rendre compatibles leurs résidus, ceci sur base du présent produit, un agent de compatibilité d'affectation limitée.

25

Grâce à la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels dans la chaîne moléculaire la composition peut se lier tant physiquement que chimiquement à un grand nombre de matières synthétiques différentes.

30

La composition de polymères possède un graphique de scanning différentiel (dse) semblable à celui illustré dans la figure ci-jointe. L'observation a lieu sous atmosphère d'azote avec une vitesse de réchauffement de 10°C/min. avec l'aide d'un scanning différentiel calorimétrique METTLER TA 3000. Le graphique montre clairement un plateau à environ 70°C qui est caractéristique de l'éthylène-acétate de vinyle.

10

La composition de polymères peut éventuellement faire l'objet d'adjonction d'additifs pour améliorer les propriétés du produit final auquel elle est ajoutée, par exemple des agents stabilisants UV, des agents de stabilisation à la chaleur, des antistatiques, des anti-oxydants et des cires à base de polymères.

15

L'action de la composition de polymères, comme décrite dans l'invention, s'explique partiellement par la réaction chimique d'un mélange de matières synthétiques avec les composants auxquels elle est ajoutée et par une activité physique, due à l'amélioration de la dispersion des composants du mélange de matière synthétique.

20

25

Les agents de compatibilité qui rendent compatibles entre elles deux matières synthétiques spécifiques, existent çà et là dans l'industrie manufacturière de la matière synthétique. La présente invention propose un agent de compatibilité multifonctionnel qui peut lier simultanément plus de deux matières synthétiques.

30

La vigueur de la présente invention réside dans le fait que les matières premières de base de l'agent de compatibilité indiqué est relativement bon marché. Ainsi, le pourcentage nécessaire qu'il faut ajouter est nettement inférieur à celui d'autres produits. De ce fait, le produit présente un rapport prix/efficacité très favorable, en particulier pour les applications de recyclage.

Des mélanges de déchets de matières synthétiques techniques ne sont pratiquement pas retraitées. Tout au plus, ces déchets sont mélangés à d'autres matières synthétiques comme élément de remplissage. Il s'agit d'une application dont la valeur ajoutée est très faible. L'utilisation de ces déchets pour la production de mélanges de matières synthétiques susceptibles d'applications nobles en les mélangeant de manière contrôlée avec d'autres déchets et un agent de compatibilité constitue un nouveau développement.

La présente invention concerne aussi un procédé pour préparer la composition de polymère susdite, caractérisé en ce qu'on introduit le mélange de polymères, éventuellement pourvu des additifs susdits, dans la trémie d'une extrudeuse ou d'un mélangeur.

On y chauffe le mélange à 20-30°C au-dessus de la température de fusion du composant ayant le point de fusion le plus élevé (généralement à au moins 170°C) pendant un temps de séjour suffisamment long pour obtenir une fusion homogène. Ensuite on refroidit le mélange et on le réduit en granulés ou en poudre.

L'invention concerne une autre application de la composition de polymères décrite ci-dessus, dans diverses matières synthétiques et/ou mélanges de matières synthétiques qui n'étaient pas compatibles entre elles jusqu'à présent même en présence d'agents de compatibilité.

L'invention concerne aussi une masse thermoplastique à mettre en forme, comprenant une ou plusieurs matières synthétiques thermoplastiques en quantité de 50-99% qui comprend aussi 1-50% en poids, de préférence 5% de la composition de polymères suivant l'invention.

L'utilisation de la composition de polymères en vue d'obtenir une amélioration de la compatibilité et/ou d'autres propriétés peut être n'importe quelle matière synthétique thermoplastique, soit la matière synthétique pure, soit un mélange de matières synthétiques thermoplastiques, soit des caoutchoucs ou mélanges de caoutchoucs avec des matières synthétiques thermoplastiques.

Une utilisation peut aussi être la production d'un mélange en batch de pigments d'usage universel pour matières synthétiques thermoplastiques et caoutchoucs, dans lequel un mélange de pigments, une composition de polymères selon l'invention ainsi qu'un support, doit être mélangé dans les matières synthétiques thermoplastiques et caoutchouc sans soulever aucun problème de compatibilité et sans diminuer la dureté de la matière synthétique thermoplastique ou du caoutchouc.

5 Les difficultés techniques à vaincre concernent d'une part le domaine de l'optimisation de la recette/composition de l'agent de compatibilité ainsi que le développement d'une méthode de production, qui garantit une qualité constante du produit.

10 D'un autre côté, la composition peut être utilisée dans les combinaisons les plus diverses de matières synthétiques et dans tous les procédés de traitement, sous une diversité de conditions opératoires. Elle trouve une application dans le domaine des déchets de matières synthétiques (mélanges) - celle-ci est extrêmement compliquée
15 parce que la composition de ces déchets est souvent insuffisamment connue.

20 Si le développement aboutit, le nombre d'applications possibles augmentera nettement grâce à la possibilité d'affectation générale du produit. De ce fait, le nombre de types d'agents de compatibilité différents à produire, pourra être réduit, avec pour conséquence avantageuse une réduction des stocks et des coûts. Ceci renforce aussi la position du produit
25 par rapport aux produits concurrents.

30 Le développement de ces mélanges spéciaux de matières synthétiques sur base de déchets non-recyclables, offre de nombreuses possibilités d'affectation à des applications dans lesquelles les propriétés mécaniques jouent un rôle important, tandis que l'aspect extérieur (couleur, brillant) joue un rôle moindre. Comme par exemple les pièces en matière synthétique "sous le capot" d'une auto.

En raison du fait que la composition d'agents de compatibilité est multi-fonctionnelle, elle est destinée au recyclage de déchets de matière synthétique en mélange.

5

En outre, il existe de nombreuses possibilités de produire des mélanges de matières synthétiques spéciales avec l'aide d'agents de compatibilité (sur base de nouvelles matières synthétiques) ayant des propriétés spécifiques indispensables pour certaines applications.

10

Une composition usuelle comprend 50% en poids de pigments, 20-30% en poids d'une composition de polymères suivant l'invention et 30-20% en poids d'une matière synthétique thermoplastique; de préférence un polyéthylène ayant un index de fusion de 20-24 g/10 min. et une densité de 918-924 kg/m³. La matière thermoplastique est extrudée dans une extrudeuse à double vis d'Archimède à une température de fusion d'environ 150°C en ensuite granulée. La première zone de l'extrudeuse doit être maintenue froide (environ 80°C) pour éviter que le matériau ne fonde trop tôt, ce qui pourrait entraîner des problèmes de transport. Pour les mêmes raisons, la zone de la trémie doit être fortement refroidie.

15

20

25

Lors de l'utilisation de ce mélange en batch de pigments, il faut veiller à ce que le matériau ne soit pas séché. Le matériau doit être ajouté directement sur la vis d'Archimède, afin d'éviter que le mélange en batch de pigments ne fonde avant d'entrer en contact avec la vis d'Archimède et ne forme des grumeaux non souhaités qui empêchent le transport.

30

35

Une application concerne aussi la production de matières synthétiques ayant une perméabilité particulièrement faible pour gaz et liquides (tel que les polyamides, EVHO, PVDF) mélangés à des matières synthétiques thermoplastiques comme support et comprenant 1-10% en poids d'une composition de polymères suivant l'invention. Cette matière synthétique est utilisée pour rendre possible la fabrication de matières synthétiques sous forme de monocouche, qui de cette manière sont moins chères que des matières synthétiques multi-couches pour une même perméabilité très faible.

EXEMPLE 1

15

En tant qu'exemple d'une composition, pour laquelle on souhaite une barrière à l'égard d'un solvant pour peinture, on peut choisir un mélange choisi de polyamide et polypropylène :

20

Composant		
Nom	Matériau	% en poids
Akulon K 222-F	100% polyamide-6	30%
Stamylan PHC 22	100% polypropylène	65%
Composition de polymères selon l'invention		5%
A:B:C:D = 50-70:5-15:5-15:5-15		

30

35

A partir de ce mélange choisi, on fabrique une composition à une température de fusion de 230°C et celle-ci est ensuite moulée par injection à une température de fusion de 230°C en plaquettes ayant jusqu'à 2mm d'épaisseur.

Des plaquettes de dimensions identiques sont moulées par injection dans des conditions identiques en polyamide à 100% Akulon K 222-F en polypropylène à 100% Stamyln PHC 22.

5

On détermine la perméabilité de ces plaquettes au solvant Shellsol A à 60°C pendant 200 heures. On mesure les valeurs suivantes :

100% polyamide Akulon K 222-F	1.10^{-5} g.cm/ch ² h.
100% polypropylène Stamyln PHC 22	20.10^{-5} " "
Etalon 30-65-5	10.10^{-5} " "

EXEMPLE 2

15

Un mélange de polystyrène de résilience moyenne comprenant du VLLDPE (polyéthylène linéaire de faible densité index de fusion MI=1 g/10 min., densité = 900 kg/m³) et de composition en polymères suivant l'invention procure une résilience au choc élevée d'une pièce entaillée suffisamment rigide.

20

Composants de l'échantillon	% en poids
polystyrène Gedex 4240	85%
VLLDPE	10%
composition de polymères suivant l'invention	5%
A:B:C:D: = 50-50:5-15:5-15:5-15	

30

Cet étalon est moulé par injection à une température de fusion d'environ 220°C et une température du corps de la matrice de 40°C. Le meilleur résultat est obtenu en pétrissant d'abord le mélange choisi à l'aide d'une extrudeuse à double vis

35

d'Archimède à une température de fusion d'environ 220°C et ensuite de mouler par injection ou d'extruder immédiatement de manière à former une feuille. En cas d'injection de moulage par injection, il faut attendre environ 15 shots après le démarrage avant que le procédé ne soit en équilibre.

Tableau : Propriétés des composants pris isolément

10

Composant	Résilience d'une pièce entaillée IZOD	Module de flexion
-----------	---	-------------------

15

	notched IZOD (kJ/m ²)	FM(MN/m ²)
--	-----------------------------------	------------------------

20

Gedex 4240	7	2100
VLLDPE	pas de rupture	300
étalon 85-10-5	18	1700

EXEMPLE 3

25

30

Un mélange choisi de polyamide et polypropylène et une composition de polymère selon l'invention peuvent élargir les possibilités d'application du polypropylène grâce à l'amélioration des propriétés par rapport au polypropylène, comme la résistance thermique, la possibilité d'être recouvert d'émail et la dureté.

35

Le mélange de cet exemple est directement moulé par injection à l'aide d'une vis d'Archimède de 35mm tournant à faible vitesse et haute pression. Le

mélange est moulé par injection à une température de fusion de 230°C et une température du corps de la matrice de 40°C.

5 Le meilleur résultat est obtenu en remuant d'abord le mélange dans une extrudeuse à double vis d'Archimède à une température de 230°C. Ensuite il faut sécher sous vide à 70°C pendant 12 heures et ensuite mouler d'emblée par injection. On prélève des
10 échantillons jusqu'à ce que le procédé soit en équilibre.

Le mélange ne peut pas être séché dans sa totalité, sinon la composition de polymères selon
15 l'invention se met à fondre. Le polyamide doit être séché séparément et refroidi avant de composer le mélange.

20	Composant	Mélange choisi 1	Mélange choisi 2
	Matériau	Rapport 1	Rapport 2
25	Polypropylène Stamyran PHC 22	55% en poids	65% en poids
	Polyamide-6 Akulon K 222-F	40% en poids	30% en poids
	Composition de polymères suivant l'invention	5% en poids	5% en poids
	A:B:C:D = 50-10:20-25:5-15:5-10		
30			

	Mélange	Etirement à la rupture	Fluage	Rési- lience IZOD	Module de flexion	Humidité
5		(%)	(MN/m ²)	(KJ/m ²)	(MN/m ²)	(%)
	1	204	25	22	740	1,2
	2	164	24	19	760	0,9

10

Les mélanges sont conditionnés à 3% d'humidité pour la quote-part de polyamide.

	Mélange	Etirement à la rupture	Fluage	Rési- lience IZOD	Module de flexion	Humidité
15		(%)	(MN/m ²)	(KJ/m ²)	(MN/m ²)	(%)
20	1	36	33	11	1260	0
	2	32	32	10	1230	0

25

EXEMPLE 4

30

Un mélange choisi et préparé en mélangeant du polyamide-6-6 et un copolymère de polypropylène. Après extrusion, la composition de polymères suivant l'invention donne en présence du mélange choisi une combinaison de matériau présentant une bonne résistance thermique et une bonne tenue à l'émaillage.

Le mélange est directement moulé par injection avec les polyamides séchés d'avance à l'aide d'une vis d'Archimède de 35mm de diamètre à vitesse de rotation faible (30 tours/minute) et pression élevée (15 bar) à une température de fusion de 260°C et une température de la matrice de 40°C. On prélève des échantillons jusqu'à ce que le procédé soit en équilibre. Le résultat optimal ne s'obtient cependant qu'après malaxage (voir exemple 3).

Nom du matériau	% en poids
Polypropylène Stamylen	62,5
Polyamide 6,6 Akulon S223-E	30
Composition de polymères suivant l'invention	7,5

Etirement à la rupture (%)	Fluage (MN/m ²)	Résilience IZOD (KJ/m ²)	Humidité (%)
30	21	5	1,0

EXEMPLE 5

Un mélange choisi de téréphtalate de polyéthylène et de copolymère de polypropylène (pour casier de bouteille) et la composition de polymère selon l'invention donne après extrusion un matériau présentant une surface brillante et dure et une rigidité élevée due à la cristallisation du téréphtalate de polyéthylène (PETP). Le mélange choisi est moulé par injection avec le PETP séché à l'avance (par séchage sous vide à une température de 70°C pendant 12 heures), moulé par injection à une température de fusion de 260°C et une température du corps de la matrice de 40°C. Ce mélange combiné n'est

pas approprié pour un procédé de moulage par injection. Pour rendre le résultat acceptable, le mélange doit être d'abord pétri. En raison du fait qu'un casier de bouteilles en PETP se ramollit à 70°C, il est indispensable de sécher à 70°C au plus sous vide. La composition de polymères suivant l'invention doit être additionnée après séchage du mélange pour casiers de bouteilles sinon ce mélange fond et il se forme des grumeaux qui gênent le transport. On prélève des échantillons jusqu'à ce que le procédé soit en équilibre. Ceci est obtenu après quinze opérations environ.

	Matériau	% en poids
15	PETP scrap	25
	Polypropylène Stamylon P 83MF10	67,5
	Composition de polymères suivant l'invention	7,5
	A:B:C:D = 30-40:10-25:20-30:0-5	
20	Etirement à la rupture (%)	Fluage (MN/m ²)
	39	22
		Résilience IZOD (KJ/m ²)
		5

EXEMPLE 6

A l'aide de la composition de polymères suivant l'invention, il est possible de préparer un mélange de polystyrène de résilience élevée et de PVC extrêmement stabilisé et SBS (pour améliorer la dureté). Le mélange est moulé par injection à l'aide d'une vis d'Archimède de 35mm de diamètre sous pression et à une vitesse de rotation faible (35 t/min). La température de fusion doit rester basse, environ 185°C pour éviter une dégradation du PVC. Ceci dépend aussi du temps de séjour du matériau dans

le cylindre de la machine de moulage par injection et la durée d'injection. La matrice doit être résistante à la corrosion, le procédé n'est en équilibre qu'après 15 opérations. Si le temps de séjour est trop long, par le fait que du PVC reste bloqué en raison de la présence de coins morts, il y a apparition d'une dénaturation du produit par laquelle une corrosion se produit.

Il est préférable de faire un mélange à une température de fusion de 185°C et ensuite de fabriquer des produits sur une machine propre au PVC par une technique d'extrusion et de moulage par injection.

Matériau	% en poids
Gedex 5340	50
Benvic	35
SBS	10
Composition de polymères selon l'invention	5
A:B:C:D = 30-40:10-25:20-30:0-5	

Etirement à la rupture (%)	Fluage (MN/m ²)	Résilience IZOD (KJ/m ²)
45	24	8

EXEMPLE 7

Un mélange de polystyrène de résilience moyenne que l'on peut se procurer dans le commerce et d'un homopolymère de polypropylène procure un matériau ayant de bonnes propriétés d'emboutissage (comme le polystyrène) et un "escr" (résistance à la formation de craquelures au voisinage de tensions) contre l'huile d'olive. La surface présente la

brillance des oeufs, inférieure à celle du polystyrène de résilience moyenne.

5 Le mélange peut être extrudé directement au moyen d'une extrudeuse à double vis d'Archimède et une feuille à environ 220°C. Dans cet exemple, le mélange est moulé directement par injection à une température de fusion de 220°C et une température de matrice de 40°C. La vitesse de rotation comporte 35 t/min et on applique une pression élevée (10 bar).

10 Ici également, on observe à nouveau que des résultats optimaux peuvent être obtenus seulement après qu'une composition ait été réalisée.

15 Le procédé a besoin de temps pour atteindre l'équilibre. Cela se passe en fonction de la machine et des conditions de traitement, après environ quinze opérations, lors du moulage par injection.

20	Matériau	% en poids
	Gedex 4240	45
	Stamylan P 14M10	50
	Composition de polymères selon l'invention	5
25	A:B:C:D = 60-80:10-20:5-15:5-25	

	Etirement à la rupture	Fluage	Résilience IZOD	FM
	(%)	(MN/m ²)	(KJ/m ²)	(MN/m ²)
30	23	28	8	1500

EXEMPLE 8

35 Un mélange comprenant 85 parties en poids de polycarbonate de faible viscosité (du type compact-

disc) Xantar R1900 et 10 parties en poids de polyéthylène de haute densité HMA 025 (d'index de fusion bas) et la composition de polymères selon l'invention est préparée à une température de 60°C. Le mélange possède une sensibilité aux entailles réduite.

Le mélange est, en présence de polycarbonate séché, moulé par injection à une température de fusion de 260°C et une température de la matrice de 40°C, une pression de 10 bar et une vitesse de rotation (30 T/min). Après l'entrée en équilibre du procédé, après environ 15 coups, des échantillons sont prélevés.

Après fraisage de l'entaille, celle-ci est incisée par une lame à raser (Stanley n°1991)

Matériau	% en poids	Résilience	
		IZOD (KJ/m ²)	FM (MN/m ²)
DSM Xantar R 1900	85		
Mobil HMA 025	10		
Composition de polymères selon l'invention	5	40	1800
A:B:C:D = 60-80:10-20:5-25:5-15			

EXEMPLE 9

Un mélange choisi de PVC (très stable), de VLLDPE et d'une composition selon l'invention procure un matériau qui ressemble au PVC mou mais qui ne contient pas de plastifiant. La rupture à l'étirement est augmentée dans une très grande mesure. Le mélange est moulé par injection à une température de fusion

de 190° et une température de la matrice de 40°C. La pression atteint 10 bar et le nombre de tours est faible (30 t/min). Il s'avère également qu'un résultat optimal s'obtient après mélangeage suivi immédiatement du moulage par injection dans une machine propre au PVC.

Matériau	% en poids
Benvic ER 810	30
Norsoflex FW 1900	65
Composition de polymères suivant l'invention	
A:B:C:D = 60-80:10-20:5-15:5-15	

Rupture à l'étirement (%)	Fluage (MN/m ²)	Résilience IZOD (KJ/m ²)	Module de flexion (MN/m ²)
500	6	NB	140

EXEMPLE 10

Un mélange choisi d'élastomère à base de polyuréthane, de VLLDPE et d'une composition de polymères suivant l'invention réduit la dureté de l'élastomère. Le mélange est moulé par injection à l'aide d'une vis d'Archimède de 35mm de diamètre à une température de fusion de 220°C et une température de matrice de 40°C. La pression d'injection est de 10 bar et le nombre de tours de la vis d'Archimède est réglé à 35 t/min. Les échantillons sont testés à une vitesse d'étirement de 500mm/min à 23°C. Les échantillons sont prélevés dès que le procédé est en équilibre, après quinze coups. Les meilleurs résultats sont obtenus après mélangeage.

	A) Matériau	% en poids
	Pellethane E 2355-55 D	75
	Norsoflex FW 1900	25
	Composition de polymères selon l'invention	5
5	A:B:C:D = 60-80:10-20:5-15:5-25	

	Rupture à l'étirement	Rupture à la flexion	Dureté Shore A
	415	28	97

10

	N) Matériau	% en poids
	Pellethane XZ 941 0300	70
	Norsoflex FW 1900	25
	Composition de polymères selon l'invention	5

15

	Rupture à l'étirement	Rupture à la flexion	Dureté Shore A
	720	20	96

20

EXEMPLE 11

Un mélange choisi de LLDPE et de propylène entraîne une augmentation de la rigidité et maintien de la dureté élevée. La grande différence de viscosité est résolue lorsqu'on utilise trois types différents de polypropylène. Le mélange est moulé par injection à l'aide d'une vis d'Archimède de 35mm à une température de fusion de 260°C et une température du corps de matrice de 45°C. Le nombre de tours de la vis d'Archimède atteignait 40 t/min et la pression 10 bar.

Ce mélange n'est pas approprié pour une machine à une seule vis d'Archimède parce qu'un mélange parfait est nécessaire. Une étape

35

d'homogénéisation à l'aide d'une double vis d'Archimède est nécessaire pour un résultat optimal.

5 Les échantillons sont prélevés après les quinze premières opérations, dès que le procédé est en équilibre.

	Matériau	% en poids
	Dowlex 2428	60
10	Stamylan P 83MF10	10
	Stamylan P 56M10	10
	Stamylan P 48M10	20
	Composition de polymères suivant l'invention	3
	A:B:C:D = 60-80:10-20:9-15:5-25	

15	Rupture à l'étirement	Fluage	Résilience IZOD	Module de flexion	MJ 2,16/190
	(%)	(MN/m ²)	(KJ/m ²)	(MN/m ²)	(g/10 min)
	280	20	non déter- miné (20%)	600	2,7
20					

EXEMPLE 12

25 Un mélange de EVOH-HDPE contenant une composition de polymères suivant l'invention procure un matériau avec de bonnes propriétés mécaniques :

	Matériau	% en poids
	Mélange de EVOH-HDPE	95
30	Composition de polymères selon l'invention	5
	A:B:C:D = 60-80:10-20:5-25:5-25	

Rupture à l'étirement	Fluage	Résilience IZOD	Module de flexion
(%)	(MN/m ²)	(KJ/m ²)	(MN/m ²)
133	20	35	630

5

10

15

Après préséchage, en l'absence de la composition de polymères selon l'invention, ce mélange choisi, additionné de la composition selon l'invention, est moulé par injection à une température de fusion de 200°C et une température de la matrice de 40°C. La pression d'injection est de 10 bar et le nombre de tours est réglé à 30 t/min. Le diamètre de la vis d'Archimède de la machine d'injection est de 35mm.

EXEMPLE 13

20

25

En vue d'améliorer les propriétés mécaniques d'un recouvrement de toitures en polyisobutylène par addition de EVA, craie et suie ou oxyde de titane, on ajoute 2% d'une composition de polymères suivant l'invention. Le mélange est malaxé dans un pétrin et additionné de stabilisateurs UV, et ensuite le mélange est extrudé en une mince feuille au moyen d'une extrudeuse à double vis d'Archimède.

30

Par addition de 2% d'une composition de polymères selon l'invention, la résistance à la traction, la rupture à l'étirement et la rigidité s'accroissent de 15-20%. Cet accroissement correspond à l'augmentation du poids moléculaire.

REVENDEICATIONS

1. Composition de polymères, caractérisée en ce qu'elle comprend les additifs suivants à base de polymères dans les proportions suivantes en tant qu'agents de compatibilité pour composants de matière synthétique :
- 5
- A) 1-89 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères d'éthylène-acétate de vynyle, pour augmenter les propriétés-barrière des composants de matière synthétique;
- 10
- B) 5-74 parties pondérales d'un ou plusieurs polymères à base d'éthyle, d'un composé acrylique et d'anhydride maléique;
- 15
- C) 5-25 parties pondérales d'un ou plusieurs caoutchoucs éthylène-propylène-diène et/ou caoutchoucs trans-polyoctényl, et
- 20
- D) 0-69 parties pondérales d'un ou plusieurs copolymères en bloc styrène-butadiène ou styrène-isoprène-styrène et/ou copolymères éthylène-ester acrylique, pour augmenter la compatibilité des matières synthétiques contenant du styrène.
- 25

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient outre 20-30 parties pondérales de la composition selon la revendication 1, également 50 parties pondérales de pigment et 20-30 parties pondérales d'une matière synthétique thermoplastique.

3. Film de matière synthétique à faible perméabilité aux gaz et aux liquides, caractérisé en ce qu'il contient les composants de matière synthétique suivants :

a) 65-95 parties pondérales d'une ou plusieurs matières synthétiques thermoplastiques qui possèdent des propriétés de barrière, en particulier du polyéthylène et/ou polypropylène;

b) 5-40 parties pondérales d'une ou plusieurs matières synthétiques thermoplastiques qui procurent des propriétés de barrière, en particulier du polyamide 6 ou 6,6 et

c) 0,5-5 parties pondérales d'une composition de polymères suivant la revendication 1 ou 2.

4. Procédé pour préparer une composition de polymères suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on introduit les composants du mélange de polymères suivant la revendication 1, éventuellement pourvus de stabilisants UV, stabilisants à la chaleur, d'agents antistatiques, agents anti-oxydants et polymères en masse en tant qu'additifs, dans la trémie d'une extrudeuse, on chauffe le mélange 20-30°C au-dessus

de la température de fusion du composant ayant le point de fusion le plus élevé, on traite le produit de réaction à cette température et on l'évacue de l'extrudeuse, on le refroidit et on le réduit en granulés.

5. Procédé pour réaliser un film de matière synthétique suivant la revendication 3, ayant une perméabilité élevée aux gaz et aux liquides, caractérisé en ce qu'on l'extrude et/ou le lamine sous forme d'une couche unique de film de matière synthétique.

6. Matière synthétique vierge, caractérisée en ce qu'elle contient les composants de matière synthétique suivants :

- a) 95-99,5 parties pondérales d'une ou plusieurs matières synthétiques, et
- b) 0,5-5 parties pondérales d'une composition de polymères suivant la revendication 1 ou 2.

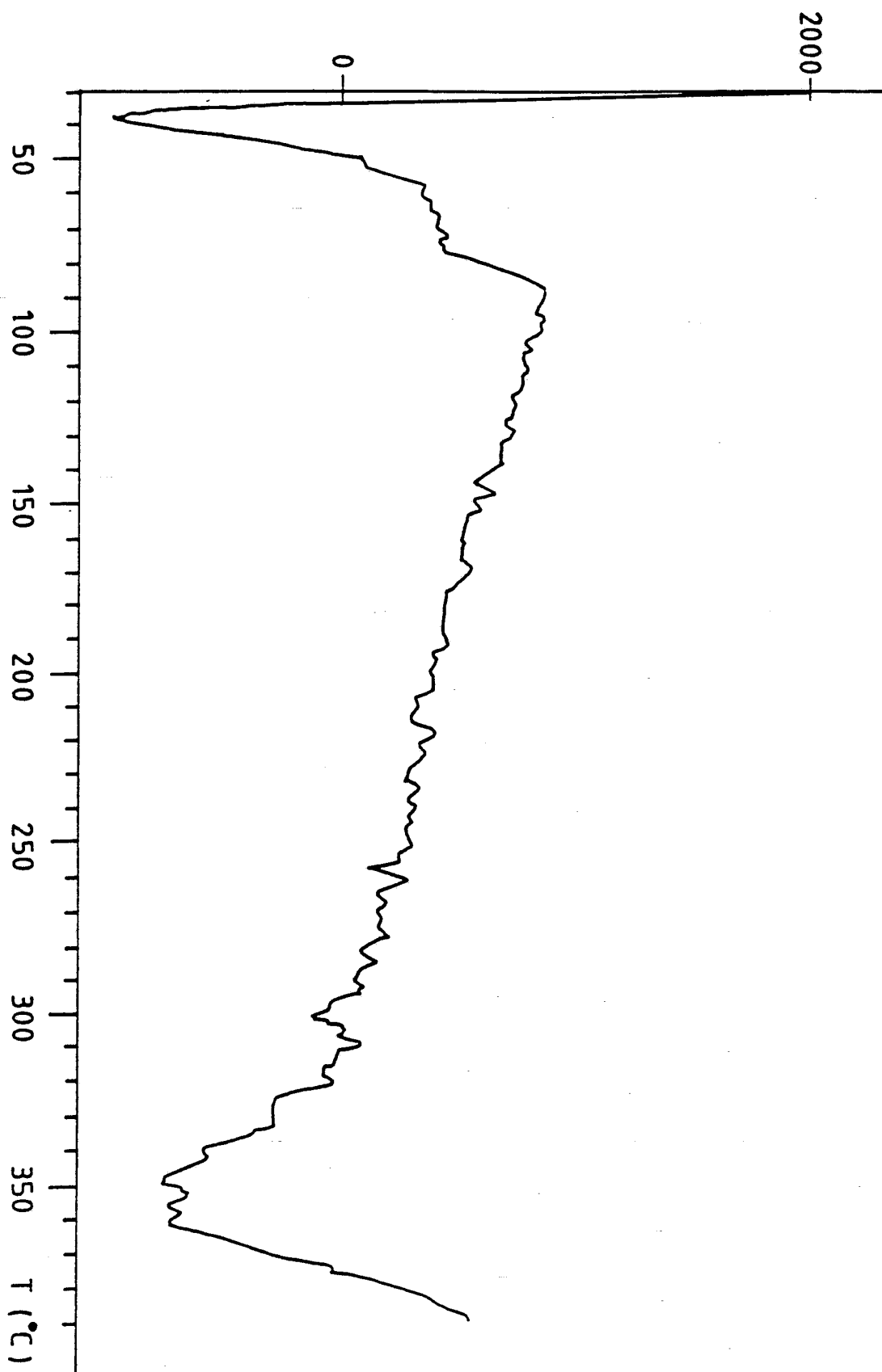
7. Matière synthétique recyclée, caractérisée en ce qu'elle comprend les composants de matière synthétique suivants :

- a) 95-99,5 parties pondérales d'une ou plusieurs matières synthétiques dont au moins une est recyclée, et
- b) 0,5-5 parties pondérales d'une composition de polymères suivant la revendication 1 ou 2.

8. Objet conformé réalisé en une composition selon l'une des revendications 6 ou 7.

1 / 1

CAPACITE CALORIFIQUE [mW]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BE 92/00036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C08L23/08; C08L23/16; C08L53/02; C08L101/00
C08J11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C08L ; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 287 140 (VAN DER GROEP, LAMBERTUS ADRIANUS) 19 October 1988 cited in the application see page 3, line 23 - line 34; claims 1-28	1-8
A	EP,A,0 316 037 (VAN DER GROEP, LAMBERTUS ADRIANUS) 17 May 1989 see page 2, line 38 - page 3, line 37; claims 1-9	1
A	WO,A,9 005 759 (FERRO CORPORATION) 31 May 1990 see page 5, line 1 - page 34, line 16; claims 1-47	1
A	US,A,4 806 597 (R. R. GALLUCCI ET AL) 21 February 1989 see column 1, line 49 - column 7, line 64	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1992 (24.11.92)

Date of mailing of the international search report

27 November 1992 (27.11.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

BE 9200036
SA 63687

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0287140	19-10-88	NL-A-	8700606	03-10-88
		NL-A-	8701208	16-12-88
		JP-B-	4003784	24-01-92
		JP-A-	63304039	12-12-88
		US-A-	4877827	31-10-89
		US-A-	5017659	21-05-91
		US-A-	5001195	19-03-91
		US-A-	4997880	05-03-91
EP-A-0316037	17-05-89	NL-A-	8702640	01-06-89
		JP-A-	1165640	29-06-89
		JP-B-	4003785	24-01-92
		US-A-	5017659	21-05-91
		US-A-	5001195	19-03-91
		US-A-	4997880	05-03-91
WO-A-9005759	31-05-90	US-A-	5106696	21-04-92
		AU-A-	4503789	12-06-90
		CA-A-	2002695	15-05-90
		EP-A-	0444058	04-09-91
US-A-4806597	21-02-89	EP-A-	0313862	03-05-89
		JP-A-	1168740	04-07-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/BE 92/00036

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB CIB 5 C08L23/08; C08J11/06 C08L23/16; C08L53/02; C08L101/00		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C08L ; C08J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0 287 140 (VAN DER GROEP, LAMBERTUS ADRIANUS) 19 Octobre 1988 cité dans la demande voir page 3, ligne 23 - ligne 34; revendications 1-28 ---	1-8
A	EP,A,0 316 037 (VAN DER GROEP, LAMBERTUS ADRIANUS) 17 Mai 1989 voir page 2, ligne 38 - page 3, ligne 37; revendications 1-9 ---	1
A	WO,A,9 005 759 (FERRO CORPORATION) 31 Mai 1990 voir page 5, ligne 1 - page 34, ligne 16; revendications 1-47 --- -/-	1
⁹ Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "A" document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
2	Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 NOVEMBRE 1992	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27. 11. 92
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS		Signature du fonctionnaire autorisé R. E. Goovaerts

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie ^a	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	US,A,4 806 597 (R. R. GALLUCCI ET AL) 21 Février 1989 voir colonne 1, ligne 49 - colonne 7, ligne 64 -----	1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

BE 9200036
SA 63687

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 24/11/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0287140	19-10-88	NL-A- 8700606	03-10-88
		NL-A- 8701208	16-12-88
		JP-B- 4003784	24-01-92
		JP-A- 63304039	12-12-88
		US-A- 4877827	31-10-89
		US-A- 5017659	21-05-91
		US-A- 5001195	19-03-91
		US-A- 4997880	05-03-91
EP-A-0316037	17-05-89	NL-A- 8702640	01-06-89
		JP-A- 1165640	29-06-89
		JP-B- 4003785	24-01-92
		US-A- 5017659	21-05-91
		US-A- 5001195	19-03-91
		US-A- 4997880	05-03-91
WO-A-9005759	31-05-90	US-A- 5106696	21-04-92
		AU-A- 4503789	12-06-90
		CA-A- 2002695	15-05-90
		EP-A- 0444058	04-09-91
US-A-4806597	21-02-89	EP-A- 0313862	03-05-89
		JP-A- 1168740	04-07-89