



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

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08K 5/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/09902 (43) Date de publication internationale: 11 juillet 1991 (11.07.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00967 (22) Date de dépôt international: 28 décembre 1990 (28.12.90) (30) Données relatives à la priorité: 89/17357 28 décembre 1989 (28.12.89) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75007 Paris (FR). SOTRA INDUSTRIES [FR/FR]; Rue Salvador-Allendé, F-78500 Andrésy (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : GONDARD, Christian [FR/FR]; 4, résidence Edgar-Quinet, F-42300 Roanne (FR). MICHEL, Alain [FR/FR]; 65, rue Henri-Gorjus, F-69004 Lyon (FR).		(74) Mandataire: RINUY, SANTARELLI; 14, avenue de la Grande-Armée, F-75017 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR CROSSLINKING CHLORINATED (CO)POLYMERS, CROSSLINKABLE COMPOSITIONS AND SHAPED OBJECTS (54) Titre: PROCEDE DE RETICULATION DE (CO)POLYMERES CHLORES, COMPOSITIONS RETICULABLES ET OBJETS CONFORMES (57) Abstract A method for crosslinking chlorinated (co)polymers by reacting said (co)polymers at between 50 and 230 °C without the presence of a solvent, with an organometallic amino-type derivative of tin, lead, antimony or bismuth; crosslinkable compositions and shaped objects. (57) Abrégé Procédé de réticulation de (co)polymères chlorés par réaction desdits (co)polymères, entre 50 et 230 °C et en l'absence de solvant, avec un dérivé de type amino organométallique de l'étain, du plomb, de l'antimoine ou du bismuth, compositions réticulables et objets conformés.		

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

Procédé de réticulation de (co)polymères chlorés, compositions réticulables et objets conformés.

La présente invention concerne un procédé de réticulation de polymères ou (co)polymères (ci-après
5 (co)polymères) chlorés, les compositions réticulables et les objets conformés.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réticulation de (co)polymères chlorés, seuls ou en mélanges entre eux, qui peut être
10 intégré notamment aux opérations de mise en oeuvre industrielle tels que l'extrusion, le calandrage, l'enduction, l'injection ou le moulage.

La réticulation d'un polymère crée un réseau tridimensionnel, ce qui a pour conséquence d'augmenter la
15 masse moléculaire. Les ponts de réticulation créent des liaisons intermoléculaires qui limitent alors les mouvements des chaînes polymères les unes par rapport aux autres et par voie de conséquence limitent fortement l'écoulement de ces chaînes. La réticulation d'un polymère thermoplastique a donc pour conséquence importante de repousser vers
20 les hautes températures son seuil de thermoplasticité et d'améliorer sa résistance au fluage dans un domaine de température plus large et donc d'obtenir une meilleure stabilité dimensionnelle des objets élaborés.

25 Plusieurs procédés ont été proposés pour réticuler les thermoplastiques tels que polychlorure de vinyle et polyoléfine. Ils sont soit basés sur des réactions radicalaires, soit sur des réactions de condensation ou de substitution nucléophile. Par exemple en ce qui
30 concerne le polychlorure de vinyle, on a essayé de le réticuler par voie photochimique, par bombardement électronique et par irradiation gamma en soumettant le polymère à ces radiations en présence d'un monomère plurifonctionnel tel que par exemple le diméthacrylate de
35 tétraéthylèneglycol ou le triméthacrylate de triméthylolpropane, la réaction de réticulation étant assurée par le

greffage et la polymérisation de ces monomères plurifonctionnels sur le squelette polymère. L'inconvénient majeur de ces procédés pour le polychlorure de vinyle est sa sensibilité à ces rayonnements qui induisent sa dégradation par élimination d'HCl en cascade. En outre, le mécanisme de réticulation est difficilement contrôlable car la polymérisation et le greffage des monomères fonctionnels sur le squelette polymère font intervenir des réactions de transfert.

10 Par ailleurs, pour obtenir une réticulation homogène et efficace, les quantités de monomère plurifonctionnel doivent être assez élevées, ce qui a pour conséquence de modifier les propriétés intrinsèques du polychlorure de vinyle réticulé. Enfin, les procédés par rayonnement gamma ou par bombardement électronique exigent un
15 niveau technologique élevé et un appareillage onéreux.

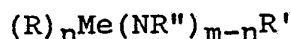
Pour pallier ces inconvénients, on a proposé des procédés basés sur le greffage radicalaire de monomères fonctionnalisés initié par des peroxydes. Ces monomères
20 fonctionnalisés peuvent comporter par exemple des groupements alcoxysilanes qui conduisent par hydrolyse et polycondensation à des groupements silanols et à la réticulation. C'est ainsi que le procédé connu sous le nom de procédé SIOPLAST de Dow Chemical a été développé pour la
25 réticulation du polyéthylène, notamment dans les applications câbleries. Ce procédé présente cependant l'inconvénient de provoquer un gradient de densité de réticulation car celle-ci est gouvernée par la diffusion de l'eau dans l'objet fini, eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse des
30 fonctions alcoxysilanes.

Pour le polychlorure de vinyle, on a proposé des procédés faisant intervenir une réaction de substitution nucléophile des atomes de chlore par des thiolates alcalins ou alcalinoterreux ou des composés mixtes thiolate-carboxylate alcalins ou alcalinoterreux. Ces procédés
35 sont bien adaptés principalement pour les mises en oeuvre

par enduction mais ils le sont nettement moins pour les procédés par extrusion ou par calandrage. Mais leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'ils sensibilisent fortement les matériaux réticulés à la dégradation photochimique induite par des sous-produits tels que des disulfures. Pour cette raison, le développement de ces procédés ne s'est pas généralisé.

On cherche donc toujours un procédé de réticulation de polymères ou de copolymères chlorés, qui soit simple, peu coûteux et soit mis en oeuvre en l'absence de solvant et par simple chauffage, de manière à être compatible avec les procédés classiques de mise en forme des polymères tels que l'extrusion, l'injection, le calandrage, l'enduction, le moulage et le thermoformage.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé de réticulation de (co)polymères chlorés et de mélanges de (co)polymères chlorés et de (co)polymères comportant des fonctions NH, caractérisé en ce que l'on fait réagir avec ledit (co)polymère, entre 50 et 230°C, et en l'absence de solvant, un dérivé de type amino organométallique de formule (I) :



dans laquelle :

Me représente un atome d'étain, de plomb, d'antimoine ou de bismuth, de préférence Me représente l'étain,

R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalcoyle renfermant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical aryle renfermant de 6 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué, un radical aralcoyle renfermant de 7 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué ou un radical cycloalcoylalcoyle renfermant de 4 à 8 atomes de carbone,

R' représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical

aralcoyle renfermant de 7 à 14 atomes de carbone, un radical cycloalcoyle renfermant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical cycloalcoylalcoyle renfermant de 4 à 8 atomes de carbone, un radical arylcycloalcoyle renfermant de 10 à 20 atomes de carbone ou une chaîne polymère, ledit radical R' étant éventuellement fonctionnalisé, c'est-à-dire substitué par une fonction telle que éther, thioéther, hydroxyle, qui n'est pas susceptible de détruire les réactifs mis en oeuvre.

10 m est égal à 4 et n est égal à 1, 2 ou 3, lorsque Me représente l'étain ou le plomb,

m est égal à 5 et n est égal à 1, 2, 3 ou 4, lorsque Me représente le bismuth ou l'antimoine,

et R'' représente un atome d'hydrogène ou une
15 des significations de R'.

Le procédé ci-dessus décrit peut être mis en oeuvre tant vis-à-vis d'un (co)polymère chloré que de mélanges de (co)polymères chlorés ou encore de mélanges de (co)polymères chlorés et de polymères comportant des
20 fonctions NH.

Le radical alcoyle linéaire ou ramifié désigne de préférence un radical méthyle, éthyle, n-butyle ou n-octyle.

L'expression "radical cycloalcoyle renfermant
25 de 3 à 6 atomes de carbone" désigne de préférence un radical cyclopropyle, cyclobutyle ou cyclohexyle.

L'expression "radical aryle renfermant de 6 à 14 atomes de carbone" désigne de préférence un radical phényle.

30 L'expression "radical aralcoyle renfermant de 7 à 14 atomes de carbone" désigne de préférence un radical benzyle ou phénéthyle.

L'expression "radical cycloalcoylalcoyle renfermant de 4 à 8 atomes de carbone" désigne de préférence un radical cyclopropylméthyle.
35

Le radical alcoyle linéaire ou ramifié

comportant de 1 à 20 atomes de carbone renferme de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

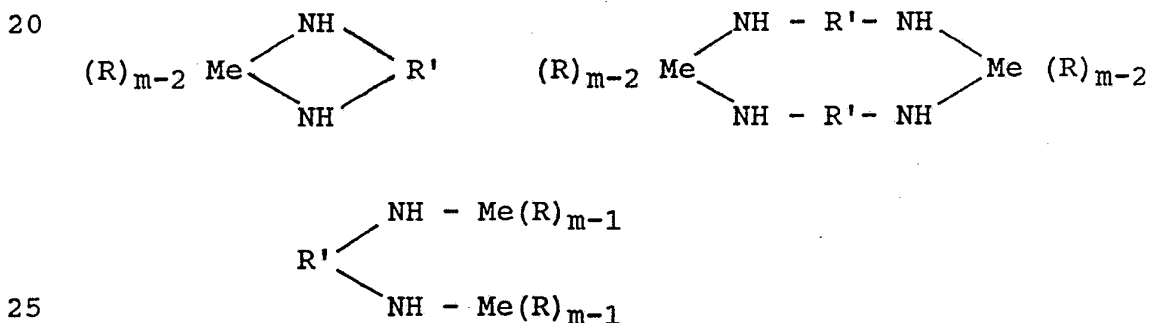
Lorsqu'un aryle est substitué, il est de préférence substitué par un radical éthyle, méthyle, méthoxy, chloro ou amino.

Par "dérivé de type amino organométallique", l'on entend que l'atome de métal est lié à un atome de carbone du radical R par une liaison covalente et à l'atome d'azote également par une liaison covalente.

Lorsque $n = 1, 2, 3$ ou 4 , selon la nature du métal, le dérivé organométallique dérive :

- soit d'une monoamine et il est de type polyaminométal, et avantageusement diaminométal, et les atomes d'azote liés à l'atome de métal ne sont pas liés entre eux par un radical hydrocarboné ou d'autre nature ;

- soit d'une polyamine, avantageusement d'une diamine, et il est alors de type cyclique, au moins deux atomes d'azote liés à l'atome de métal étant reliés par un reste hydrocarboné.



R et R' ayant les significations indiquées.

Les (co)polymères chlorés peuvent être par exemple le polychlorure de vinyle, les (co)polymères du polychlorure de vinyle et de l'acétate de vinyle ou les esters acryliques et méthacryliques, le polychlorure de vinylidène, le polychloroprène, les caoutchoucs chlorés et les polyéthylènes chlorés.

Les (co)polymères comportant des fonctions NH peuvent être par exemple les polyamides tels que le

polyamide 12, des polyuréthannes ou des polyurées ou leurs copolymères.

Selon la présente invention, le dérivé de type amino organométallique, par exemple dans le cas de l'étain, peut être synthétisé préalablement à son introduction dans le (co)polymère ou mélange de (co)polymères, par exemple par les voies de synthèse classiques telle que la réaction d'un polymère, avantageusement une diamine, avec un alcoxy organo étain tel que le diméthoxydibutylétain ou un oxyde d'étain.

Le dérivé amino organométallique peut également être préparé in situ par interaction notamment d'un acide organométallique et d'un composé comportant au moins deux fonctions NH.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit, le dérivé amino organométallique est dérivé d'un (co)polymère, notamment d'un polyamide.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé ci-dessus décrit :

- le (co)polymère chloré est le polychlorure de vinyle ;
- le (co)polymère chloré est le polyéthylène chloré ;
- le (co)polymère comportant des fonctions NH est un polyamide ;
- le (co)polymère comportant des fonctions NH est un polyuréthane ou une polyurée.

On peut citer tout particulièrement la co-réticulation du polychlorure de vinyle avec le polyamide 12 et la co-réticulation du polyéthylène chloré avec le polyamide 12.

L'invention a également pour objet les compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles comprennent un (co)polymère chloré, un dérivé polymère comportant au moins deux fonctions NH et un dérivé amino

organométallique tel que défini ci-dessus.

Comme déjà indiqué, ce dernier peut être synthétisé préalablement ou préparé in situ.

La présente demande a plus particulièrement
5 pour objet les compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles comprennent un (co)polymère chloré et un dérivé de type amino organométallique tel que défini ci-dessus.

Elle a également pour objet les compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles comprennent un
10 (co)polymère chloré et un (co)polymère comportant au moins deux fonctions NH et un oxyde organométallique.

Lorsqu'on dit qu'une composition comprend un certain produit, on entend que celle-ci renferme au moins un produit de ce type, par exemple au moins un polymère
15 chloré.

Les compositions selon l'invention peuvent de plus contenir les adjuvants habituellement utilisés dans l'industrie des matières plastiques, charges, plastifiants, antioxydants, stabilisants, pigments, lubrifiants, etc. Ces
20 constituants peuvent être ajoutés dès le début du procédé lors de l'étape de mélange des produits réticulables.

Parmi les charges, on peut citer par exemple les carbonates de calcium, le talc ou l'oxyde de titane.

Parmi les plastifiants, on peut citer par
25 exemple les phtalates tels que le phtalate de di(éthyl-2-hexyle).

Comme stabilisants, on peut citer par exemple les savons métalliques notamment de plomb, de calcium, de zinc ou d'organoétain et les thioglycolates d'organoétain.

30 Parmi les pigments, on peut citer par exemple le noir de carbone, l'oxyde de titane ou le bleu outremer.

Un avantage selon la présente invention est le contrôle et l'adaptation de la densité de réticulation en fonction des propriétés recherchées par une maîtrise de la
35 concentration des espèces réactives de la composition réticulable, notamment de la concentration de l' amino

organo étain et de la composition des (co)polymères chlorés dans le cas des mélanges comportant un ou des polymères comportant au moins deux fonctions NH, par exemple des polyamides.

5 Selon un avantage de la présente invention, la température de réticulation peut être adaptée en fonction du procédé de mise en oeuvre des compositions relevant de cette invention de façon à ce que la réticulation ne soit pas trop avancée dans la phase de mise en forme des
10 procédés classiques tels que l'extrusion, le calandrage, l'injection, l'enduction et le moulage, la réticulation étant terminée après l'étape de mise en forme, par exemple dans un conformateur ou à l'intérieur d'un moule dans le cas de l'injection, en jouant sur les paramètres temps et
15 température.

 Selon l'invention, les propriétés de tenue au fluage et de stabilité dimensionnelle des objets polymères façonnés seront nettement améliorées après réticulation.

 Selon l'invention, la co-réticulation de
20 mélanges de (co)polymères chlorés avec des polyamides est également un moyen de stabiliser ces mélanges vis-à-vis des phénomènes de démixtion.

 Selon l'invention, la co-réticulation du polyamide avec le polyéthylène chloré en tant que phase
25 élastomère est un moyen d'améliorer les propriétés du polyamide vis-à-vis des chocs.

 La présente demande vise enfin les objets conformés, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des produits obtenus par la mise en oeuvre du procédé ci-
30 dessus décrit, de même que les objets conformés constitués d'une composition telle que définie ci-dessus.

 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

 La réticulation des (co)polymères chlorés ainsi
35 que la co-réticulation de ces (co)polymères chlorés avec les (co)polymères comportant au moins deux fonctions NH

selon l'invention, sont caractérisées en phase dynamique à l'aide d'un plastographe Haake équipé d'un mélangeur interne de capacité 60 ml type Rheomix 600. Cet appareil permet de suivre en continu l'évolution du couple résistant exercé par le polymère sur les pales du malaxeur. La réticulation du polymère entraîne une augmentation du couple observé simultanément ou après la gélification ou la fusion du polymère. La variation du couple C entre le couple atteint après gélification ou fusion (C_{min}) et le couple maximum (C_{max}) atteint en fin d'expérience est un critère de réticulation.

Deux autres critères ont été utilisés pour évaluer la cinétique de réaction en phase dynamique : le temps T_i au bout duquel se produit une augmentation du couple résistant, caractéristique d'une réticulation significative, et la vitesse d'augmentation du couple entre la valeur maximale (C_{max}) et minimale (C_{min}) assimilée à la vitesse moyenne de réticulation.

Un autre critère caractérisant le degré de réticulation d'un polymère est le pourcentage de fraction insoluble dans un de ses solvants, par exemple le tétrahydrofuranne (THF) pour le polychlorure de vinyle et ses copolymères.

La réticulation selon la présente invention a également été suivie en conditions statiques à l'aide d'une presse à plateaux chauffant après gélification ou fusion dans le malaxeur interne Rheomix 600 équipant le plastographe Haake pour obtenir une bonne homogénéisation des réactifs et des (co)polymères. Cette première phase étant réalisée, le matériau gélifié ou fondu est transféré dans un moule rectangulaire de 3 mm d'épaisseur placé lui-même entre les plateaux d'une presse chauffante.

Après un temps de cuisson à une température donnée, généralement 5 minutes, la plaque moulée est refroidie rapidement. Le degré de réticulation dans ces conditions est évalué comme précédemment par le taux de

polymère insoluble dans un de ses solvants et/ou par le taux de gonflement dans ce solvant, défini par la relation:

$$G = \frac{(M_g - M_f)/\rho_s + M_p/\rho_p}{M_p/\rho_p}$$

- 5 M_g étant la masse de l'échantillon gonflé, M_p la masse du polymère insoluble, ρ_s et ρ_p étant les masses volumiques respectivement du solvant et du polymère. Pour le THF $\rho_s = 0,948$ g/ml et pour le polychlorure de vinyle $\rho_p = 1,38$ g/ml.
- Dans tous les exemples suivants, le stabilisant
- 10 thermique utilisé est le dioctylétain dithioglycolate d'isooctyle, à raison de 2 g pour 100 g de polymère et la vitesse de rotation du malaxeur Rheomix 600 est de 50 tours par minute.

- Le tableau I présente les principales caractéristiques de la réticulation du polychlorure de vinyle par
- 15 l'éthanediamino-1,2-dibutylétain en phase dynamique, la température affichée des parois du malaxeur étant de 200°C. Après 4 minutes et demi de malaxage, le taux de polymère insoluble dans le THF est supérieure à 50 %.

Tableau I : Réticulation du polychlorure de vinyle par l'éthanediamino-1,2-dibutylétain en phase dynamique à 200°C.

Exemple	Ethanediamino- 1,2 dibutylétain (mole. kg ⁻¹)	T _m (mn)	T _i (mn)	C _{max} (Nm)	Δ C (Nm)	V _r (Nm.mn ⁻¹)
1	0,17	4,5	3,5	46	8	8

Le tableau II présente les caractéristiques de la réticulation du mélange polyamide 12 - polyéthylène chloré à 36 % de chlore en présence d'oxyde de dibutylétain comme composé intermédiaire pour synthétiser le composé réticulant in situ. Pour cet exemple, la température des parois du malaxeur est de 200°C et le polyamide 12 est malaxé durant 10 minutes avec le polyéthylène chloré pour atteindre une valeur palier du couple avant l'introduction de l'oxyde de dibutylétain qui provoque une augmentation de couple durant 2 minutes et demi, avant que celui-ci n'atteigne une nouvelle valeur palier. Le composé réticulant est synthétisé in situ par interaction des groupements amides avec l'oxyde d'étain.

Tableau II : Co-réticulation du polyamide 12 et du polyéthylène chloré par le diamino dibutylétain préparé in situ, dérivé du polyamide.

Exemple	Polyamide 12 (%)	Polyéthylène chloré (%)	Oxyde de dibutylétain (mole.kg ⁻¹)	T _m (mn)	T _i (mn)	C _{max} (Nm)	Δ C (Nm)	VR (Nm.mn ⁻¹)
2	91	9	0,182	2,5	0	12,8	8,8	3,5

Le tableau III rassemble les principales caractéristiques de la co-réticulation du polychlorure de vinyle et du polyamide 12 en phase dynamique à 205°C par le composé diamino dibutylétain synthétisé in situ par interaction des groupements amides et de l'oxyde de dibutylétain.

Tableau III : Co-réticulation du polychlorure de vinyle et du polyamide 12 par le diamino de dibutylétain préparé in situ.

Exemple	Polychlorure de vinyle	Polyamide	Oxyde de dibutylétain	T _m	T _i	C _{max}	ΔC	VR
	(%)	(%)	(mole.kg ⁻¹)	(mn)	(mn)	(Nm)	(Nm)	(Nm.mn ⁻¹)
3	70	30	0,240	9	5,5	17,4	1	0,25

Pour cet exemple, le taux de polymère insoluble dans le THF est supérieur à 50 %, ce qui prouve que le polychlorure de vinyle et le polyamide sont co-réticulés.

Le tableau IV montre les exemples de co-réticulation du polychlorure de vinyle et du polyamide 12 en phase statique à 205°C et sous pression de 10 bars entre les plateaux d'une presse chauffante. La co-réticulation est réalisée en 5 minutes à cette température après un malaxage du mélange des polymères et de l'oxyde de dibutylétain durant 9 minutes dans le malaxeur interne Rheomix 600 à 200°C. Dans ces conditions, pour l'exemple 4, le taux d'insoluble dans le THF après 48 heures d'immersion, atteint 97 % et le taux de gonflement est de 2,5.

Tableau IV : Co-réticulation du mélange polychlorure de vinyle - polyamide 12 en phase statique à 205°C par le composé cyclodiamino dibutylétain formé par interaction des groupements amide et de l'oxyde de
5 dibutylétain.

Exemples	Polychlorure de vinyle	Polyamide 12	Oxyde de dibutylétain	Taux d'insoluble THF	Taux de gonflement THF
	(%)	(%)	(mole.kg ⁻¹)	(%)	(%)
4	70	30	0,240	97	2,5
5	85	15	0,240	38	

REVENDICATIONS

1. Procédé de réticulation de (co)polymères chlorés, caractérisé en ce que l'on fait réagir avec ledit (co)polymère, entre 50 et 230°C, et en l'absence de solvant, un dérivé de type amino organométallique de formule (I) :



dans laquelle :

Me représente un atome d'étain, de plomb, d'antimoine ou de bismuth,

R représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalcoyle renfermant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical aryle renfermant de 6 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué, un radical aralcoyle renfermant de 7 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué ou un radical cycloalcoylalcoyle renfermant de 4 à 8 atomes de carbone,

R' représente un radical alcoyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical aralcoyle renfermant de 7 à 14 atomes de carbone, un radical cycloalcoyle renfermant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical cycloalcoylalcoyle renfermant de 4 à 8 atomes de carbone, un radical arylcycloalcoyle renfermant de 10 à 20 atomes de carbone ou une chaîne polymère, ledit radical R' étant éventuellement fonctionnalisé,

m est égal à 4 et n est égal à 1, 2 ou 3, lorsque Me représente l'étain ou le plomb,

m est égal à 5 et n est égal à 1, 2, 3 ou 4, lorsque Me représente le bismuth ou l'antimoine,

et R'' représente un atome d'hydrogène ou une des significations de R'.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dérivé amino organométallique est dérivé d'un (co)polymère comportant au moins deux fonctions NH.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le (co)polymère chloré est le polychlorure de vinyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le (co)polymère comportant des fonctions NH est un polyamide.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le (co)polymère est un polyuréthane ou une polyurée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dérivé amino organométallique est préparé in situ.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dérivé de type organométallique est un dérivé de l'étain.

8. Compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles renferment un (co)polymère chloré et un dérivé amino organométallique, tel que défini à la revendication 1.

9. Compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles renferment un (co)polymère chloré, un (co)-polymère comportant des fonctions NH et un oxyde organométallique, tel que défini à la revendication 1.

10. Compositions réticulables, caractérisées en ce qu'elles comprennent un (co)polymère chloré, un oxyde organométallique et un composé comportant au moins deux fonctions NH.

11. Mélanges, alliages ou compositions mixtes de (co)polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Objets conformés, caractérisés en ce qu'ils sont préparés à partir des produits obtenus par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

13. Objets conformés, caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'une composition selon l'une quelconque

16

des revendications 8 ou 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 90/00967

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵	C08K5/00	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched :		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C08K; C08L; C08F; C08G	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages +	Relevant to Claim No. 13
A	US, A, 3222317 (OTTO S. KAUDER) see claims --	1, 6, 7
A	US, A, 3752837 (HIROSHI OKUTO ET AL.) 14 August 1973 --	
A	FR, A, 2059168 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 28 May 1971 --	
A	DATABASE WPIL, No. 86-263020, Derwent Publications Ltd., London, GB, & JP-A-53 139 659 (Osaka Soda K.K.) 06-12-1978 -----	
* Special categories of cited documents: 10 "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 "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 "Z" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
19 April 1991 (19.04.91)	22 May 1991 (22.05.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

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

FR9000967

SA 43794

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.

19/04/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3222317		CH-A- 484954	31-01-70
		DE-A- 1494332	06-03-69
		DE-A- 1694936	28-10-71
		FR-A- 1332252	
		GB-A- 988955	
		NL-C- 126509	
		NL-A- 284780	

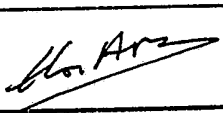
US-A-3752837	14-08-73	None	

FR-A-2059168	28-05-71	DE-A- 2108372	16-09-71

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 90/00967

Demande Internationale No

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	C08K5/00	
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C08K ; C08L ; C08F ; C08G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ¹¹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	US,A,3222317 (OTTO S. KAUDER) voir revendications ---	1, 6, 7
A	US,A,3752837 (HIROSHI OKUTO ET AL.) 14 août 1973 ---	
A	FR,A,2059168 (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 28 mai 1971 ---	
A	DATABASE WPIL, no. 86-263020, Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP-A-53 139 659 (Osaka Soda K.K.) 06-12-1978 ---	
¹¹ Catégories spéciales de documents cités: "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. "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
19 AVRIL 1991	22.05.91	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	DE LOS ARCOS Y E. 	

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

FR9000967

SA 43794

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.

19/04/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3222317		CH-A- 484954	31-01-70
		DE-A- 1494332	06-03-69
		DE-A- 1694936	28-10-71
		FR-A- 1332252	
		GB-A- 988955	
		NL-C- 126509	
		NL-A- 284780	
US-A-3752837	14-08-73	Aucun	
FR-A-2059168	28-05-71	DE-A- 2108372	16-09-71