



NUMERO DE PUBLICATION : 1004333A3

NUMERO DE DEPOT : 9100013

Classif. Internat.: C08J B29C B29B

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 03 Novembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 08 Janvier 1991 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)s par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : GRANULES DE COPOLYMERE D'ACETATE DE VINYLE ET D'ETHYLENE ENROBE, PROCEDE POUR LES PRODUIRE ET LEUR UTILISATION COMME ADHESIFS.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Novembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Granules de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène enrobé,
procédé pour les produire et leur utilisation comme adhésifs.

La présente invention concerne des granules de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène enrobé d'un polymère thermostique polaire, un procédé pour produire de tels granules et l'utilisation de ces granules comme adhésifs. Par copolymère
5 d'acétate de vinyle et d'éthylène, on entend les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène à teneur prépondérante en acétate de vinyle.

Il est bien connu d'associer par coextrusion au sein de structures multicouches des polymères de masse, tels que par
10 exemple le polychlorure de vinyle ou les polyoléfinés, avec des polymères dits spéciaux apportant des propriétés particulières, telles que la résistance à la corrosion ou aux rayons ultraviolets ou encore l'imperméabilité aux gaz, aux arômes et/ou à la vapeur d'eau.

15 Les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène tels que définis ci-dessus constituent des adhésifs de coextrusion efficaces, utilisés seuls ou en mélange avec d'autres polymères adhésifs, pour faire adhérer des polymères de masse, tels que les polymères du chlorure de vinyle ou les polyoléfinés, avec des
20 polymères spéciaux, tels que les copolymères du chlorure de vinylidène, les polymères du fluorure de vinylidène, les copolymères d'alcool vinylique et d'éthylène (copolymères EVOH), les polyamides, les polyéthylènetéréphtalates ("PET") etc. L'utilisation d'adhésifs de coextrusion à base de copolymères d'acétate
25 de vinyle et d'éthylène est décrite dans les demandes de brevets EP-A- 0 124 931 du 17.04.1984, EP-A-0 164 766 du 10.04.1985, EP-A- 0 259 899 du 30.06.1987 et EP-A-0 323 672 du 27.12.1988 toutes au nom de SOLVAY & Cie.

30 Les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène, ci-après désignés par le vocable "copolymères VAE", présentent néanmoins

l'inconvénient notoire d'être fort collants et de se présenter habituellement sous la forme d'une masse agglomérée, ce qui rend ardue leur mise en oeuvre. Pour pallier cet inconvénient, on a déjà préconisé d'enrober les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène au moyen d'un polymère thermoplastique dur, tel que par exemple du polychlorure de vinyle, (cf. par exemple le brevet BE-A- 697025 du 14 avril 1967 au nom de SOLVAY & Cie). Suivant ce document, l'enrobage se fait par coagulation d'un latex de polymère dur, tel que le polychlorure de vinyle, sur un latex coagulé de copolymère VAE. Le copolymère VAE enrobé isolé par essorage, suivi de séchage se présente sous la forme d'une poudre sèche de mauvaise coulabilité. De plus, dans le cas où l'adhésif de coextrusion est constitué d'un mélange de copolymère VAE avec un autre polymère adhésif, sa préparation impliquera encore une opération ultérieure de mélange et de granulation du mélange des polymères adhésifs.

La présente invention vise à procurer des copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène enrobés d'un polymère thermoplastique utilisables comme adhésifs de coextrusion qui ne présentent pas les inconvénients précités.

A cet effet, l'invention procure des granules coextrudés constitués de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène enrobé par coextrusion au moyen d'un polymère thermoplastique polaire. Les granules coextrudés de l'invention présentent une excellente coulabilité et se laissent stocker sans aucun problème, ils permettent l'alimentation aisée des trémies des extrudeuses et sont utilisables tels quels comme adhésifs de coextrusion.

L'invention procure également un procédé pour la fabrication desdits granules coextrudés. Suivant ce procédé, on produit un jonc coextrudé par extrusion-séchage d'un coagulat humide de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et enrobage en ligne par coextrusion avec un polymère thermoplastique polaire, ledit jonc étant ensuite soumis à une granulation. Le procédé de fabrication de granules coextrudés selon l'invention est d'une grande simplicité en ce qu'il ne nécessite pas le séchage intermédiaire du coagulat de copolymère VAE et en ce qu'il permet

l'obtention, en une seule étape, de granules à base de copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène utilisables tels quels comme adhésifs de coextrusion.

5 L'utilisation des granules coextrudés selon l'invention comme adhésifs de coextrusion constitue un autre objet de la présente invention.

10 Par copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, on entend désigner les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène contenant au moins 55 % en poids d'acétate de vinyle. De préférence, les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène entrant dans la composition des granules coextrudés selon l'invention contiennent de 60 à 99 % en poids d'acétate de vinyle et, plus particulièrement encore, de 70 à 95 % en poids d'acétate de vinyle.

15 On donne, par ailleurs la préférence aux copolymères VAE relativement visqueux. Des copolymères VAE préférés présentent un indice de fusion ("melt index"), mesuré à 170°C sous une charge de 5 kg, compris entre 0,1 et 10 g/min et, plus particulièrement, entre 0,25 et 5 g/min.

20 Par polymère thermoplastique polaire, on entend désigner les polymères thermoplastiques possédant un moment dipolaire permanent ou autrement dit les polymères thermoplastiques qui contiennent des groupements polaires dans leur molécule. A titre d'exemples non limitatifs de pareils polymères thermoplastiques polaires, utilisables seuls ou en mélange, on peut mentionner les
25 polymères halogénés, tels que les polymères (homo- et copolymères) du chlorure de vinyle et ceux du fluorure de vinylidène, les polymères contenant des fonctions nitriles tels que le polyacrylonitrile et les copolymères du nitrile acrylique et du styrène, les polycétones, les polyesters tant aliphatiques
30 qu'aromatiques, tels que les polyacrylates et polyméthacrylates d'alkyles inférieurs (C1 à C3) et le polyéthylènetéréphtalate, les copolymères d'alcool vinylique et d'éthylène (c'est-à-dire les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène dans lesquels
35 au moins 90 % des groupements acétates ont été transformés par hydrolyse ou alcoolysé en groupements hydroxyles), les poly-

carbonates aromatiques, les polyamides ou nylons qui constituent, par ailleurs, tous des polymères bien connus.

On donne la préférence aux polymères thermoplastiques polaires qui permettent de combiner la fonction de polymère enrobant (évitant le collage du copolymère VAE) et, le cas échéant, celle de polymère adhésif d'appoint et/ou compatibilisant (améliorant les performances du copolymère VAE).

Des polymères thermoplastiques polaires auxquels on donne la préférence sont choisis parmi les polyacrylates et les polyméthacrylates de méthyle et d'éthyle, homo- et copolymères, et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à teneur prépondérante en éthylène ("copolymères EVA") et leurs mélanges. Les polymères thermoplastiques polaires particulièrement préférés selon la présente invention sont choisis parmi le polyméthacrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 60 à 95 % en poids d'éthylène et, plus particulièrement encore, de 75 à 95 % en poids d'éthylène et leurs mélanges.

Des polymères thermoplastiques polaires tout particulièrement préférés selon la présente invention sont donc choisis parmi le polyméthacrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 75 à 95 % en poids d'éthylène et leurs mélanges.

Les teneurs pondérales relatives en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et en polymère thermoplastique polaire des granules coextrudés selon l'invention ne sont pas critiques et peuvent varier dans une large mesure. Pour fixer les idées, la teneur pondérale des granules en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène est généralement comprise entre 40 et 99 % en poids et plus particulièrement entre 45 et 95 % en poids.

Dans le cas où les granules coextrudés sont utilisés comme adhésifs de coextrusion et où l'adhésif est constitué essentiellement de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène, le polymère thermoplastique polaire faisant essentiellement office de polymère enrobant, la teneur des granules coextrudés en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène sera habituellement

comprise entre 80 et 99 % en poids, plus particulièrement entre 85 et 95 % en poids, le solde étant constitué essentiellement de polymère thermoplastique polaire. Dans le cas où les granules coextrudés sont utilisés comme adhésifs de coextrusion et où
5 l'adhésif est constitué essentiellement d'un mélange de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et de polymère thermoplastique polaire, ce dernier faisant dans ce cas office de polymère enrobant et de polymère adhésif d'appoint, la teneur des granules en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène sera
10 habituellement comprise entre 40 et 90 % en poids, plus particulièrement entre 50 et 75 % en poids, le solde étant constitué essentiellement de polymère thermoplastique polaire. Il est entendu qu'il n'est pas exclu d'incorporer des quantités mineures de polymère thermoplastique polaire dans le copolymère d'acétate
15 de vinyle et d'éthylène avant son enrobage au moyen d'un polymère thermoplastique polaire.

La dimension des granules coextrudés n'est pas véritablement critique. Néanmoins, en vue d'éviter tout collage des granules lors d'un stockage prolongé, il est recommandé que le rapport
20 longueur/diamètre des granules soit égal à 1 au moins. La longueur des granules ne dépasse habituellement pas 10 mm et est généralement comprise entre 3 et 5 mm.

Le procédé selon l'invention pour la fabrication de granules coextrudés consiste à produire un jonc coextrudé par extrusion-
25 -séchage d'un coagulat humide de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et enrobage en ligne par coextrusion avec un polymère thermoplastique polaire tel que défini ci-dessus, ledit jonc étant ensuite soumis à une granulation. Par coagulat humide, on entend désigner les coagulats contenant au maximum
30 95 % en poids de matières sèches. En effet, les coagulats contenant moins de 5 % en poids d'eau sont collants et difficilement extrudables. La teneur en eau des coagulats humides peut par ailleurs sans inconvénient être aussi élevée que 55 % en poids. Néanmoins, il est préférable de recourir à des coagulats
35 humides contenant de l'ordre de 50 à 90 % en poids de matières solides. De tels coagulats humides sont obtenus avantageusement

par coagulation, par toute technique de coagulation usuelle, d'émulsions aqueuses ("latex") provenant de la copolymérisation en émulsion aqueuse d'acétate de vinyle et d'éthylène, suivie le cas échéant d'un essorage.

5 L'extrusion-séchage du coagulat humide s'effectue avantageusement dans une extrudeuse à double vis corotatives pourvue d'un ou de plusieurs événements, destinés à l'évacuation de la vapeur d'eau à une température supérieure à 100°C mais inférieure à 160°C et située, de préférence entre 120 et 150°C. L'extrudeuse
10 à double vis est raccordée à un bloc d'alimentation de coextrusion dans lequel le jonc de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène sec est enrobé par coextrusion au moyen d'un polymère thermoplastique polaire fondu sur une extrudeuse monovis. Le réglage du rapport des débits de copolymère d'acétate de vinyle
15 et d'éthylène et de polymère thermoplastique polaire permet de régler la teneur pondérale des granules coextrudés en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et en polymère thermoplastique polaire. La plage de températures utilisées sur l'extrudeuse monovis sera bien entendu fonction de la nature du polymère
20 thermoplastique polaire utilisé. A titre indicatif, dans le cas où le polymère enrobant est constitué par du polyméthacrylate, la température d'extrusion sur monovis se situera généralement aux environs de 200 à 220°C; dans le cas de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle aux environs de 140 à 180°C.

25 Les granules coextrudés selon l'invention ne sont pas collants et se laissent stocker sans problème. Ils peuvent être ajoutés à un polymère quelconque en vue d'en modifier les propriétés physiques et/ou mécaniques. Ils sont utilisables, en particulier, comme adhésifs de coextrusion. Ils conviennent,
30 notamment, pour produire des complexes multicouches coextrudés à base de polymères de masse, tels que par exemple les polymères du chlorure de vinyle et les polyoléfines, et de polymères dits "spéciaux", tels que par exemple les copolymères du chlorure de vinyldène (communément appelés "PVDC"), les polymères et les
35 copolymères du fluorure de vinyldène ou encore les copolymères d'alcool vinylique et d'éthylène (communément appelés "EVOH").

Ils conviennent tout particulièrement pour la coextrusion de complexes multicouches stérilisables à la vapeur.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

5 Dans tous les exemples, un copolymère humide d'acétate de vinyle et d'éthylène contenant 45 % en poids d'eau est séché par extrusion sur une extrudeuse à double vis corotatives raccordée à un bloc d'alimentation de coextrusion où le jonc extrudé et sec de copolymère VAE est coextrudé en ligne avec un polymère thermo-
10 plastique polaire enrobant.

Dans tous les exemples, on a utilisé un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène contenant 87 % en poids d'acétate de vinyle présentant un indice de fusion (MI), mesuré à 170°C sous une charge de 5 kg, égal à 1,4 g/min.

15 Dans les exemples 1 à 4, le polymère thermoplastique polaire est constitué par un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant 81 % en poids d'éthylène ("copolymère EVA"). Dans les exemples 5 et 6, il s'agit de polyméthacrylate de méthyle ("PMMA") et dans les exemples 7 et 8 d'un mélange de
20 copolymère EVA tel qu'utilisé aux exemples 1 à 4 et de PMMA tel qu'utilisé aux exemples 5 et 6.

Le copolymère VAE humide est séché par extrusion dans une extrudeuse corotative équipée de deux vis imbriquées (rapport longueur/diamètre égal à 42) dont le fourreau est équipé de deux
25 événements de dégazage, maintenus sous pression atmosphérique, et situés respectivement à une distance de l'alimentation correspondant à 13 et 21 fois le diamètre. Un dernier événement de dégazage, raccordé à une pompe à vide, est situé à une distance de l'alimentation égale à 33 fois le diamètre. La température du
30 fourreau est fixée à 150°C et la vitesse de rotation des vis à 100 t/min. Le jonc extrudé de copolymère VAE sec alimente ensuite un bloc d'alimentation de coextrusion permettant la fabrication d'un jonc coextrudé ayant un diamètre d'environ 2,5 mm. Ledit bloc d'alimentation est équipé d'une extrudeuse
35 monovis de 30 mm de diamètre, présentant un rapport longueur/diamètre égal à 20, et opérant avec un taux de compression de 2,5

dans laquelle le polymère thermoplastique d'enrobage est fondu et homogénéisé.

Dans le tableau en annexe sont reprises les conditions générales de la coextrusion et, en particulier, la vitesse de rotation de la monovis, les températures dans les différentes zones du fourreau de l'extrudeuse monovis, les températures de consigne du bloc d'alimentation, le débit total de coextrusion et enfin la composition pondérale des granules coextrudés.

Les joncs coextrudés sont ensuite soumis à une granulation pour produire des granules coextrudés d'environ 3 mm de long. Ces granules ne présentent aucun problème de collage, même après de longues périodes de stockage.

Ils sont utilisables comme adhésifs de coextrusion pour la production de complexes multicouches à base de polymères de masse et de polymères dits spéciaux qui résistent à la stérilisation à la vapeur.

TABLEAU

N° de l'exemple	Vitesse monovis, t/min	Temp. du fourreau, °C	Temp. de consigne du bloc, °C	Débit total, kg/h	Teneur en copolymère VAE, % en pds
1	5	120 140 150 150	150	3,18	85
2	10	" " " "	"	3	78
3	15	" " " "	"	2,85	67
4	4	" " " "	"	2	88
5	3	170 190 220 220	220	2,4	87
6	4	" " " "	"	2,4	82
7	4	170 180 200 200	200	2,4	85
8	7	" " " "	"	2,8	58

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Granules coextrudés constitués d'un copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène enrobé par coextrusion au moyen d'un polymère thermoplastique polaire.

5 2 - Granules coextrudés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène contient de 60 à 99 % en poids d'acétate de vinyle.

10 3 - Granules coextrudés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène présente un indice de fusion, mesuré à 170°C sous une charge de 5 kg, compris entre 0,1 et 10 g/min.

15 4 - Granules coextrudés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le polymère thermoplastique polaire est choisi parmi les polyacrylates et les polyméthacrylates de méthyle et d'éthyle, homo- et copolymères, et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle à teneur prépondérante en éthylène et leurs mélanges.

20 5 - Granules coextrudés selon la revendication 4, caractérisés en ce que le polymère thermoplastique polaire est choisi parmi le polyméthacrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 75 à 95 % en poids d'éthylène et leurs mélanges.

25 6 - Granules coextrudés selon la revendication 1, caractérisés en ce que leur teneur pondérale en copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène est comprise entre 40 et 99 % en poids.

30 7 - Procédé pour la fabrication de granules coextrudés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on produit un jonc coextrudé par extrusion-séchage d'un coagulat humide de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène et enrobage en ligne par coextrusion avec un polymère thermoplastique polaire, ledit jonc coextrudé étant ensuite soumis à une granulation.

8 - Procédé pour la fabrication de granules coextrudés selon la revendication 7, caractérisé en ce que le coagulat humide de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène contient de 50 à 90 % en poids de matières solides.

5 9 - Procédé pour la fabrication de granules coextrudés selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'extrusion-séchage du coagulat humide s'effectue dans une extrudeuse à double vis corotatives pourvue d'un ou de plusieurs événements à une température comprise entre 120 et 150 °C.

10 10 - Procédé pour la fabrication de granules coextrudés selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'extrudeuse à double vis corotatives est raccordée à un bloc d'alimentation de coextrusion dans lequel le jonc extrudé de copolymère d'acétate de vinyle et d'éthylène sec est enrobé par coextrusion au moyen
15 de polymère thermoplastique polaire fondu sur une extrudeuse monovis.

11 - Utilisation des granules coextrudés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme adhésifs de coextrusion.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100013
BO 2697

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 779 785 (STILES) * Revendications *	1-11	C 08 J 3/12 B 29 C 47/06
A	US-A-3 911 193 (RESZ et al.) * Revendications 1-2 *	1-11	B 29 B 9/12 // C 08 L 31:04
A	EP-A-0 294 141 (DU PONT) * Revendication 1; page 4, exemple 1 *	1-11	
A,D	EP-A-0 124 931 (SOLVAY) * Revendications 1-11; page 3, lignes 11-25 *	1-11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 191 (M-322)[1628], 4 septembre 1984; & JP-A-59 81 121 (TOUYOU SEIKAN K.K.) 10-05-1984 * Abrégé *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B 29 C C 08 J B 29 B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
01-10-1991		OUDOT R.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0446)

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

BE 9100013
BO 2697

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09/10/91

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3779785	18-12-73	Aucun	
US-A- 3911193	07-10-75	DE-A- 2148224 BE-A- 789274 FR-A- 2158837 GB-A- 1354999	05-04-73 26-03-73 15-06-73 05-06-74
EP-A- 0294141	07-12-88	JP-A- 63312327	20-12-88
EP-A- 0124931	14-11-84	FR-A- 2545040 JP-A- 59209138 US-A- 4585694	02-11-84 27-11-84 29-04-86