

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 713 231

②1 N° d'enregistrement national : **93 14242**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 J 11/10 , 11/24 , C 08 G 18/42 , C 08 L 27/06 ,
75/06 , C 08 K 5/12 C 08 L 67:02

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 29.11.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 09.06.95 Bulletin 95/23.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *MICRONYL WEDCO Société
Anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Lusinchi Jean-Pierre.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf
Warcoin Ahner.*

⑤4 Procédé de valorisation de mélanges de matières plastiques PVC/PET, et produit obtenu.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de valorisation de déchets de matières plastiques comprenant un mélange PVC/PET, comprenant les étapes suivantes de:
- dépolymérisation du PET, de manière à former des monomères et/ou oligomères de PET,
- réaction avec des monomères de compatibilité de manière à obtenir des oligomères compatibles avec le PVC, et éventuellement,
- polymérisation des oligomères compatibles avec des allongeurs de chaîne appropriés, de manière à former un polyuréthane (PU) compatible avec le PVC.
Elle concerne également les produits obtenus par ce procédé.

FR 2 713 231 - A1



La présente invention concerne un procédé de valorisation des déchets de matières plastiques et les produits ainsi obtenus.

La protection de l'environnement nécessite de prendre en compte et traiter les déchets quelle que soit leur origine (industrielle ou domestique). La simple mise en décharge ne peut être considérée comme une voie de traitement et doit être remplacée par des méthodes faisant intervenir une valorisation de la matière par recyclage, par voie thermique avec récupération d'énergie ou de monomères, ou encore par voie chimique avec récupération de monomères. La mise en décharge ne doit être réservée qu'aux seuls déchets ultimes.

Parmi les gisements de déchets que l'on rencontre, les déchets constitués d'une seule matière posent le moins de problèmes car, après préparation de la matière (lavage, séchage ...), ils sont retransformés sur machine de mise en oeuvre (extrusion, injection...) sans trop de problèmes majeurs. Le cas le plus difficile à régler concerne les mélanges de déchets de polymères. En effet, ceux-ci doivent être séparés par des procédés physiques ou chimiques avant d'être réinjectés dans les circuits classiques de la transformation des matières plastiques. Cette opération est parfois longue et reste coûteuse. Il peut être intéressant de traiter ces mélanges en l'état sans séparation préalable des constituants. Cependant, du fait de l'incompatibilité majeure des grands polymères, on obtient des systèmes hétérophasés dont les performances mécaniques sont souvent faibles et le recours à des agents émulsifiants est nécessaire si l'on veut accéder à des matériaux à performances acceptables. Néanmoins, cette technique de traitement des mélanges n'est pas envisageable lorsque l'on a affaire à des polymères dont les propriétés physiques sont trop différentes. L'exemple le plus marquant est le cas du mélange de polychlorure de vinyle (PVC) et de polyesters aromatiques (PET), dont les températures de transformation sur machine sont respectivement de 180-190°C et 250-275°C. Pour mettre en oeuvre un tel mélange, il faut le porter à 275°C, température à laquelle le PVC se dégrade très rapidement par déshydrochloration. Dans le secteur particulier des déchets d'emballage, le recyclage des corps creux et notamment des bouteilles de PVC, passe en général par une étape de micronisation.

Suite à cette étape de broyage très fin des matières plastiques, les particules de PVC mélangées aux particules de PET ne sont plus séparables.

De ce fait, la moindre trace de PVC sera dommageable au recyclage du PET, puisque le PVC résiduel se décompose et conduit à des défauts importants de la matière obtenue (points noirs, bulles, inclusions, ...).

5 De la même façon, des traces de PET dans le PVC posent des problèmes en cours de la transformation de ce dernier puisque le PET ne fond pas à la température de transformation du PVC.

10 La présente invention concerne donc un procédé de valorisation des déchets de matières plastiques comprenant un mélange PVC/PET, pour lequel on transforme le PET sans dégrader les particules de PVC présentes au cours de la transformation du PET.

Le procédé selon l'invention consiste à transformer le PET en un produit, oligomère ou polymère, compatible avec le PVC, donnant un mélange PVC/PET modifié employé directement comme matière pour la préparation de matières plastiques, notamment par moulage, extrusion, etc.

15 Par oligomère ou polymère compatible, on entendra un oligomère ou un polymère essentiellement miscible avec le PVC selon le mélange considéré.

20 La transformation du PET comprend une première étape de dépolymérisation, suivie d'une réaction de polycondensation qui contribue à modifier les propriétés physicochimiques des oligomères de PET obtenus, de manière à les rendre compatibles avec le PVC.

Cette modification est obtenue en faisant réagir les oligomères de PET avec des monomères de compatibilité conduisant à des polymères compatibles avec le PVC.

25 Les monomères de compatibilité sont généralement choisis parmi les lactones, ou tout autre monomère susceptible de rendre le monomère de PET compatible avec le PVC.

Le mélange PVC/oligomères compatibles peut être employé directement comme matière première.

30 Toutefois, de manière à améliorer les propriétés mécaniques du mélange final, les oligomères compatibles seront le cas échéant transformés en polyuréthane compatible, en les faisant polymériser avec un allongeur de chaîne approprié, par exemple un diisocyanate.

Toutes ces étapes de transformation sont effectuées en présence du PVC, dans des conditions opératoires appropriées de manière à ne pas dégrader ce second polymère.

5 La présente invention concerne donc un procédé de valorisation de déchets de matières plastiques comprenant un mélange PVC/PET, comprenant les étapes suivantes de :

- dépolymérisation du PET, de manière à former des monomères et/ou oligomères de PET,
- 10 - réaction avec des monomères de compatibilité de manière à obtenir des oligomères compatibles avec le PVC, et éventuellement,
- polymérisation des oligomères compatibles avec des allongeurs de chaîne appropriés, de manière à former un polyuréthane (PU) compatible avec le PVC.

15 D'une manière générale, le rapport pondéral du mélange PVC/PET est compris entre 90/10 et 10/90. Toutefois, compte tenu des compositions usuelles des déchets de matières plastiques, le rapport pondéral PVC/PET sera de préférence compris entre 85/15 et 75/25.

20 La dépolymérisation du PET est effectuée selon les méthodes usuelles de dépolymérisation, telles que la glycolyse, l'hydrolyse, l'aminolyse ou la méthanolyse. D'une manière préférentielle, la dégradation du PET est effectuée par glycolyse avec un diol de faible poids moléculaire, en particulier l'éthylène glycol.

25 Le rapport pondéral éthylène glycol/PET est de préférence compris entre 1/1 et 9/1, de préférence entre 3/1 et 9/1.

La réaction de dépolymérisation par glycolyse est effectuée à une température comprise entre 180°C et 200°C en présence d'un catalyseur de transestérification, notamment de l'acétate de zinc, pour une durée comprise entre 3 et 9 heures, de préférence 6 heures.

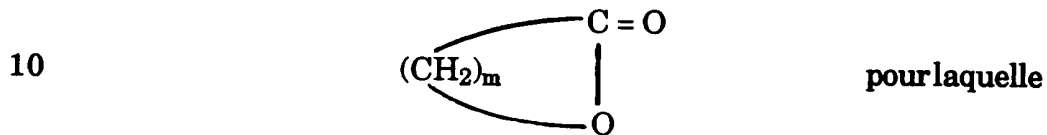
30 Le produit de dépolymérisation est un diol de formule générale I suivante ,



pour laquelle Ph représente le radical phényle et n est compris entre 1 et 3, avantageusement égal à 1.

D'une manière préférentielle, le produit obtenu est un mélange de monomères et d'oligomères comprenant au moins 75% en poids de monomères (n=1).

Le monomère de compatibilité est de préférence une lactone de formule (II)

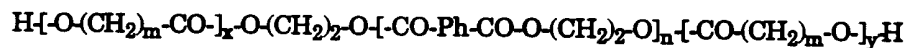


m est un entier compris entre 3 et 9, m étant avantageusement égal à 5.

La réaction de condensation des monomères de PET de formule I avec la lactone de formule II est effectuée à une température comprise entre 140°C et 160°C, de préférence en présence d'une quantité catalytique, par exemple, de dilaurate de dibutylétain (DBTDL).

Le rapport pondéral I/II est de préférence compris entre 1/1 et 1/10, avantageusement égal à 1/5.

L'oligomère compatible obtenu répond à la formule générale III :



pour laquelle

Ph, n et m sont définis plus haut, et x+y est compris entre 1 et 100, avantageusement compris entre 5 et 10.

La polymérisation de l'oligomère compatible de formule générale III est effectuée par réaction de l'oligomère III avec un diisocyanate aliphatique ou aromatique allongeur de chaîne, de formule IV

30



pour laquelle R représente un reste alkylène linéaire ou ramifié, de préférence de formule $-(\text{CH}_2)_p-$, avec p étant un entier compris entre 1 et 9, avantageuse-

ment égal à 6, ou un reste arylène tel que le toluène ou le méthylène diphénylène, selon un rapport pondéral III/IV inférieur ou égal à 1, avantageusement égal à 1.

5 D'une manière préférentielle, le diisocyanate de formule IV est choisi parmi les diisocyanates aliphatiques (IPDI, HMDI) et aromatiques (TDI, MDI).

L'addition du diisocyanate est effectuée en masse, selon les techniques usuelles connues de l'homme du métier, ou en solution dans un solvant compatible tel que le THF, à la température d'ébullition de ce dernier.

10 La présente invention concerne également une composition obtenue par la mise en oeuvre du procédé ci-dessus.

Elle concerne d'une part une composition de polymère comprenant un oligomère de formule II, défini plus haut, et du PVC dans un rapport pondéral oligomère/PVC supérieur à 1.

15 Elle concerne également une composition de polymère comprenant un polyuréthane (PU) obtenu par la réaction de l'oligomère de formule II avec le diisocyanate de formule IV, et du PVC, dans un rapport pondéral PU/PVC supérieur ou égal à 1/3, avantageusement égal à 1.

20 Ces compositions pourront être employées directement comme matière première pour la préparation de plastique, par moulage, extrusion, etc, selon les techniques usuelles connues de l'homme du métier, en particulier pour la préparation de dalles de matières plastiques, de matériau d'enrobage, etc.

25 Suivant le PU synthétisé, il pourra moduler les caractéristiques mécaniques des matériaux obtenus. En effet, suivant le taux de lactone introduit dans l'oligomère de formule III, on peut atteindre un mélange plus ou moins dur, plus ou moins résistant à la traction, et donc, adapter les caractéristiques mécaniques aux propriétés demandées au matériau. Ces caractéristiques pourront aussi être modifiées suivant le diisocyanate utilisé.

30 Les mélanges pourront d'ailleurs être employés seuls ou additionnés à d'autres polymères comme les polyéthylènes (PE) ou les polypropylènes (PP).

Enfin, compte tenu des conditions douces de transformation du PET, le procédé selon l'invention pourra être employé directement pour la valorisation de mélanges ternaires PE ou PP/PVC/PET, sans séparation préalable, notamment en augmentant la compatibilité des différents polymères par

l'ajout d'un agent émulsifiant approprié, en particulier un copolymère greffé P(FgMMA).

D'autres caractéristiques du procédé et des compositions selon l'invention apparaîtront à la lumière des exemples ci-après.

5

EXEMPLE 1 : Partie expérimentale

1. Dépolymérisation du PET :

10 Dans un ballon de 250 cc muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une introduction d'azote, on introduit 40 g de PET, 66 g d'éthylène glycol et 0,5% en poids d'acétate de zinc. Le mélange est porté à une température de 190°C pendant 6 heures. Après refroidissement, le tout est précipité dans de l'eau puis filtré afin d'éliminer l'excès d'éthylène glycol. Le
15 solide blanc est ensuite séché dans une étuve sous vide à 80°C pendant 24 heures.

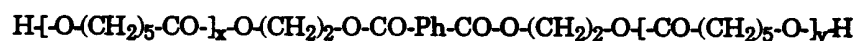
Le produit final est analysé par RMN du proton (figure 1). Il s'agit majoritairement (80% en poids) du monomère bis-hydroxyéthyl-téréphtalate (BHET).

20

2. Condensation du produit de glycolyse du PET avec l' ϵ -caprolactone-synthèse des produits 1/1, 1/3 et 1/5

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une introduction d'azote, on introduit 0,05 mole de produit de glycolyse (on calcule la masse moyenne en tenant compte du pourcentage de dimère présent
25 dans le glycolysat), m fois 0,05 mole d' ϵ -caprolactone (avec m=1,3 ou 5 suivant le cas considéré) et 0,1% de DBTDL. Le mélange est porté à 150°C pendant deux heures. Le produit de réaction est prêt pour l'étape suivante :

30



avec $x+y=m$ et Ph représente le radical phényle 1,4 substitué.

Nous avons synthétisé trois produits respectivement avec $m=1$ (référencié pour la suite 1/1), $m=3$ (1/3) et $m=5$ (1/5) moles d' ϵ -caprolactone pour une mole de BHET. La synthèse est réalisée en masse à 150°C sous azote en présence de DBTDL (dilaurate de dibutylétain).

5 Les produits de réaction sont analysés par GPC (figure 2 pour le produit 1/3) et RMN du proton 250 Mhz (figure 3 pour le produit 1/5).

La figure 2.1 représente le spectre GPC du mélange réactionnel au temps 0 avec deux pics d'élution, le premier pour l' ϵ -caprolactone et le second pour le BHET.

10 La figure 2.2 représente le spectre GPC à $t=3$ heures avec un pic unique pour le produit 1/3.

Après avoir déterminé la structure de nos composés, nous avons pratiqué quelques tests de miscibilité pour évaluer leur comportement en présence de PVC. Pour ce faire, nous avons réalisé des mélanges 50/50 de PVC et de chaque composé par dissolution dans le THF, puis évaporation. Bien que la transparence d'un film soit une condition nécessaire, mais non suffisante, pour déterminer si nos composés sont miscibles avec le PVC, l'observation visuelle nous a permis d'apprécier le comportement des mélanges.

20 BHET + PVC : film opaque

1/1 + PVC : film opaque

1/3 + PVC : film translucide

1/5 + PVC : film translucide

25 **3. Extension de chaîne par le HMDI (Hexaméthylène diisocyanate)-Synthèse des PU11, PU13 et PU15**

Dans un ballon de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit une solution contenant 0,01 mole de diol synthétisé en 2 dans 200 cc de THF anhydre. La température est amenée à 67°C (température d'ébullition du THF). On ajoute ensuite goutte à goutte une solution contenant 0,01 mole de HMDI dans 50 cc de THF anhydre. Après 12 heures de

réaction, la solution est refroidie puis précipitée dans 3 litres d'éther. Le polymère obtenu est isolé par filtration puis séché pendant 12 heures à 70°C.

Les polyuréthanes obtenus à partir des diols 1/1, 1/3 et 1/5 sont référencés respectivement PU11, PU13 et PU15 en utilisant le rapport
5 (NCO/OH) = 1 :



avec R' représentant le reste de l'oligomère obtenu dans l'étape précédente.

10

4. Analyse des comportement mécaniques des produits obtenus

La synthèse des PU11, PU13 et PU15 a été suivie de la préparation
15 des mélanges PU/PVC. Le PVC utilisé est du PVC LUCOVYL PB 1302. Pour pouvoir tracer la courbe représentative des caractéristiques mécaniques en fonction de la composition, nous avons préparé pour chaque PU, trois compositions différentes :

- 20 25% PU + 75% PVC
- 50% PU + 50% PVC
- 75% PU + 25% PVC

Les mélanges sont obtenus par dissolution des deux polymères dans un solvant commun (THF) suivie d'une coprécipitation dans un non solvant commun (éter). Après filtration, le mélange est séché à l'étuve pendant 24h à
25 80°C. Après mise en forme à chaud de plaques, puis usinage d'éprouvettes ISO 1/2, nous avons réalisé les tests de traction avec un appareil de type INSTRON 1195. Les produits des mélanges sont représentés par les courbes donnant les caractéristiques mécaniques (contrainte à la rupture, élongation à la rupture et dureté) en fonction de la composition des mélanges PU15/PVC.

30 Les éprouvettes de traction sont testées sur un appareil de type INSTRON 1195.

Les résultats en contrainte rupture (figure 4) et en allongement à la rupture (figure 5) sont donnés avec un pourcentage d'erreur de plus ou moins 5%, pour le PU 15.

Les PU obtenus par le procédé selon l'invention se comportent donc comme des plastifiants du PVC.

Les résultats reportés sur le Tableau 1 ci-après, permettent de comparer les propriétés de plastifiant du PU15, par rapport aux plastifiants usuels du commerce.

Les caractéristiques du PVC plastifié dépendent de la nature et du pourcentage de plastifiant utilisé. Le Tableau 1 donne les propriétés physiques de quelques compositions plastifiées contenant 60% d'un PVC suspension pour 40% de plastifiant.

On peut donc conclure que le PU15 possède de bonnes propriétés plastifiantes du PVC.

Tableau 1

Propriétés	phtalate d'octyle	phosphate de tricrésyle	phtalate de trioctyle	phtalate de butyle	polydipates	PU15
résistance rupture (en N/mm ²)	14,7	20,6	11,77	16,7	16,9 à 19,1	17
allongement rupture (en %)	310	250	310	340	220 à 240	450
résistance au déchirement amorcé (kg/cm)	50	50	40	46	50 à 65	-
dureté shore A	74	76	75	67	80 à 85	30*

* dureté shore D

5. Essai de dureté SHORE D

La dureté (ou rigidité superficielle) est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur) de géométrie définie. Il s'agit d'une notion très répandue dans le domaine de la caractérisation des matériaux et la simplicité de certains matériels d'essais en fait une méthode souvent préconisée pour le contrôle courant de fabrication.

Nous avons utilisé un appareil portatif à pénétrateur conique. La charge est appliquée par un ressort sur la pointe qui émerge d'un pied presseur, la lecture étant directe sur un cadran gradué de 0 à 100 : la valeur 0 correspond à la position à vide, la valeur 100 est atteinte lorsque l'extrémité du cône est dans le plan du pied presseur.

Deux gammes de dureté SHORE existent :

- SHORE A pour les produits souples
- SHORE D pour les matériaux rigides

Les tests de dureté shore D sont réalisés avec un duromètre Exactu Bareiso pour les mélanges PU11, PU13 et PU15/PVC.

Les résultats sont reportés sur la figure 6.

6. Etude calorimétrique différentielle des mélanges PU/PVC

Le principe repose sur la mesure de la différence de température d'un produit et d'une référence à l'aide de deux thermocouples. Le régulateur programmeur envoie du courant sur les éléments chauffants d'un four. Une sonde ou un thermocouple permet au régulateur programmeur de contrôler la température. Le signal en millivolts est amplifié pour entrer dans un enregistreur potentiométrique ou dans un système à microprocesseur. On enregistre la différence du signal de référence et du signal de l'échantillon.

Les résultats obtenus pour les mélanges PU15/PVC sont reportés sur la figure 7.

Quelles que soient les proportions du mélange, on observe une seule température de transition vitreuse. La présence de ce seul saut enthalpique indique que nous sommes dans un système miscible.

EXEMPLE 2 : Traitement d'un mélange de déchets PET/PVC

A la suite de l'étude réalisée précédemment, le procédé selon l'invention a été mis en oeuvre sur un mélange réel de déchets de PVC et de
 5 PET provenant de bouteilles issues d'ordures ménagères.

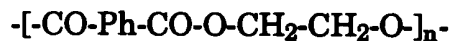
Ces bouteilles sont tout d'abord débarrassées de toutes traces de papiers ou de matières métalliques, puis découpées en lamelles d'environ 1 cm².

On se place dans des conditions les plus proches de la réalité, c'est-à-dire, que l'on part d'un mélange contenant 85% de PVC et 15% de PET.

10 Notre plus grande préoccupation a été de maintenir le PVC en bon état pendant la glycolyse. En effet, le PVC peut se dégrader rapidement aux températures élevées. Nous avons constaté une bonne stabilité thermique du PVC bouteille car après six heures à 190°C, sous azote, on ne constate pas de brunissement caractéristique du phénomène de déshydrochloration du PVC. Il
 15 est à noter que pour des raisons d'encombrement au niveau du réacteur, (quantité de PVC trop importante par rapport à celle du PET), il a fallu ajouter une quantité trois fois supérieure d'éthylène glycol (par rapport à la quantité normale) pour que tous les morceaux de PET soient en contact constant avec celui-ci (EG). L'éthylène glycol en excès a été éliminé après réaction par lavage
 20 à l'eau, mais on aurait pu envisager de le distiller sous pression réduite. La suite du traitement est effectuée selon les mêmes conditions énoncées pour la synthèse du PU-15, décrite plus haut.

Nous sommes partis d'un mélange contenant 15% de PET et 85% de PVC. Le motif constitutif du PET a une masse de 192 :

25



avec Ph représentant le reste phényle 1,4 substitué.

30 La formation du BHET (M=254) lors de la glycolyse implique la condensation d'une molécule d'éthylène glycol (M=62) par motif constitutif :

A partir de 15g de PET, on va former 77,5 g de PU 15.

Détail de calcul :

Le produit de glycolyse équivaut à :

$$m_{PET} \times (192 + m_{EG}) \times \frac{1}{192} = 19,84 \text{ g}$$

5 Pour le mélange PVC/PU15 l'extension par l' ϵ -caprolactone conduira à un diol de masse molaire égale :

$$M = (M_{\text{capa}} \times 5) + M_{\text{BHET}} = (114 \times 5) + 254 = 824$$

La masse obtenue à cette étape est donc de :

$$\frac{(119,84 \times 5 \times M_{\text{capa}}) + 19,84}{M_{\text{BHET}}} = 64,36 \text{ g}$$

10 Après l'extension avec l'HMDI (M=168) on arrive à une masse totale de :

$$\frac{64,36 \times M_{\text{HMDI}}}{824} + 64,36 = 77,5 \text{ g}$$

15 Le mélange obtenu est donc un mélange PU/PVC d'un rapport pondéral proche de 1. Nous nous situons donc avec, théoriquement, un mélange avoisinant 50 parts de PVC et 50 parts de PU 15.

Comparaison des caractéristiques mécaniques du mélange réel et du mélange modèle correspondant :

20

	Mélange réel	Mélange modèle
élongation %	450	731
traction N/mm²	21,7	21,1
25 Dureté Shore D	35	33

30 En comparant les résultats obtenus avec le mélange réel, et ceux de l'étude modèle, seule l'élongation à la rupture du mélange réel est plus faible (731% pour le mélange PU 15/PVC, et 450% pour le mélange réel). Les duretés SHORE D et les contraintes à la rupture sont du même ordre. On peut penser que la différence d'élongation vient du fait que le PVC bouteille est différent de celui que nous avons utilisé pour notre étude. Malgré cette différence, les caractéristiques mécaniques du produit obtenu par le procédé selon l'invention

35 sont encore très satisfaisantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de valorisation de déchets de matières plastiques comprenant un mélange PVC/PET, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes de :

- 5 - dépolymérisation du PET, de manière à former des monomères et/ou oligomères de PET,
 - réaction avec des monomères de compatibilité de manière à obtenir des oligomères compatibles avec le PVC, et éventuellement,
 10 - polymérisation des oligomères compatibles avec des allongeurs de chaîne appropriés, de manière à former un polyuréthane (PU) compatible avec le PVC.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral du mélange PVC/PET est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence compris entre 85/15 et 75/25.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la dépolymérisation est effectuée par glycolyse avec un diol de faible poids moléculaire, en particulier l'éthylène glycol.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport pondéral éthylène glycol/PET est compris entre 1/1 et 9/1, de préférence compris entre 3/1 et 9/1.

25 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température comprise entre 180°C et 200°C en présence d'un catalyseur de transestérification, notamment de l'acétate de zinc, pour une durée comprise entre 3 et 9 heures, de préférence 6 heures.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le monomère de compatibilité est une lactone de formule II



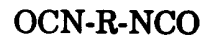
30

m est un entier compris entre 3 et 9, avantageusement égal à 5.

35 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction avec les monomères de compatibilité II est effectuée à une température comprise entre 140°C et 160°C, de préférence en présence d'une quantité catalytique de dilaurate de dibutylétain (DBTDL).

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le rapport pondéral produit de dépolymérisation/lactone est compris entre 1/1 et 1/10, avantageusement égal à 1/5.

5 9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée par réaction des oligomères compatibles avec un diisocyanate aliphatique ou aromatique allongeur de chaîne, de formule IV

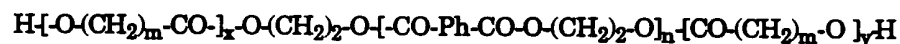


10 pour laquelle R représente un reste alkylène linéaire ou ramifié, de préférence de formule $-(\text{CH}_2)_p-$, avec p étant un entier compris entre 1 et 9, avantageusement égal à 6, ou un reste arylène tel que le toluène ou le méthylène diphenylène.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport pondéral oligomère compatible/diisocyanate est inférieur ou égal à 1, avantageusement égal à 1.

11. Composition de polymère obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

20 12. Composition de polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend un oligomère compatible de formule III :



pour laquelle

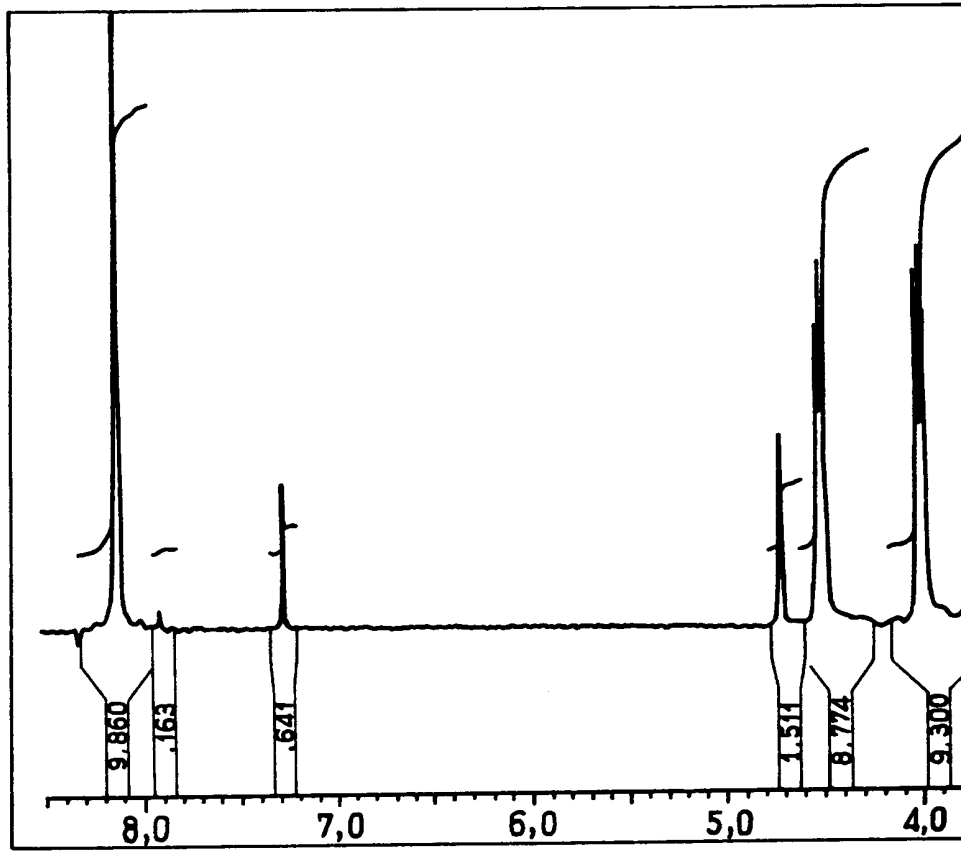
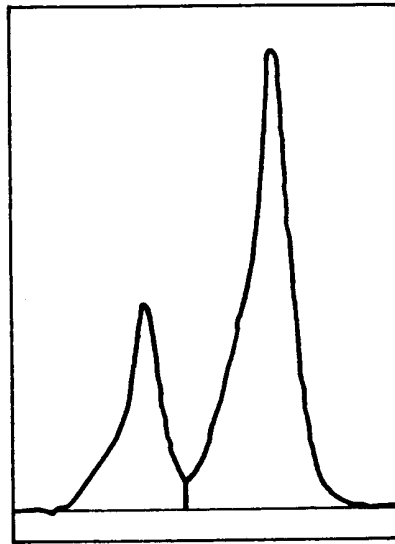
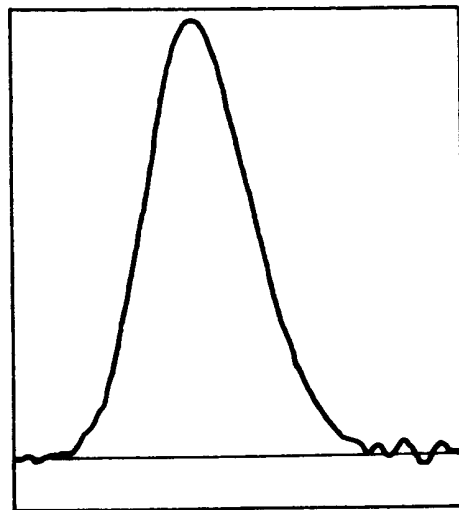
25 Ph représente le radical phényle,
n est compris entre 1 et 3, avantageusement égal à 1,
m est un entier compris entre 1 et 9, avantageusement égal à 5, et
x+y est compris entre 1 et 100, avantageusement compris entre 5 et 10,
et du PVC.

30 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le rapport pondéral oligomère compatible/PVC est supérieur à 1.

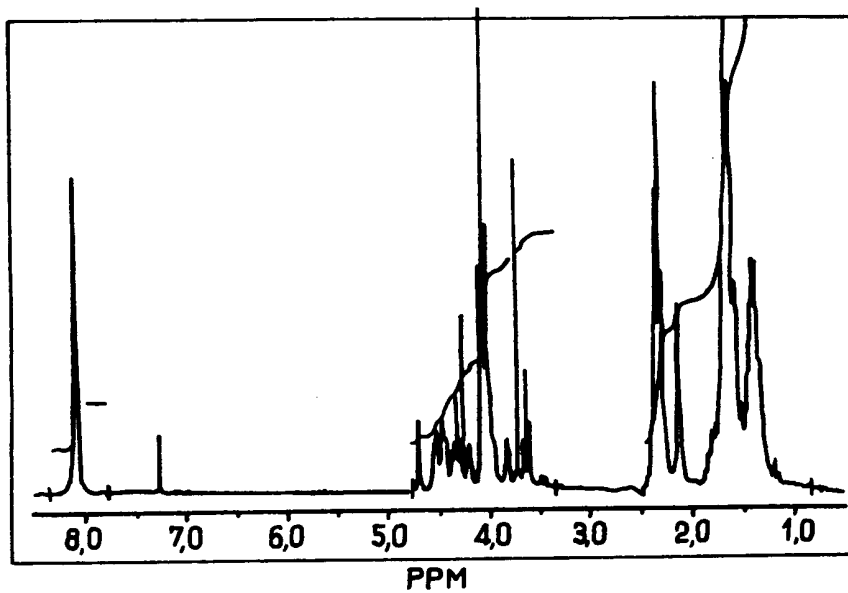
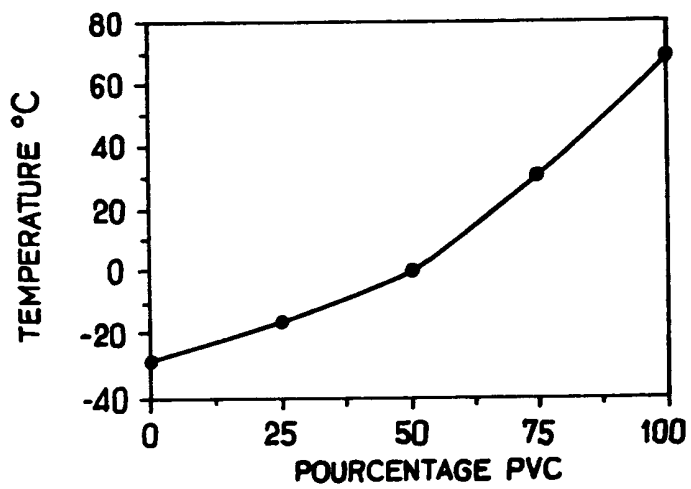
14. Composition de polymère caractérisée en ce qu'elle comprend un polyuréthane (PU) obtenu par la réaction de l'oligomère compatible de formule III, tel que défini dans la revendication 12, avec un diisocyanate de formule IV, tel que défini dans la revendication 9, et du PVC.

5 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le rapport pondéral PU/PVC est supérieur ou égal à 1/3, avantageusement égal à 1.

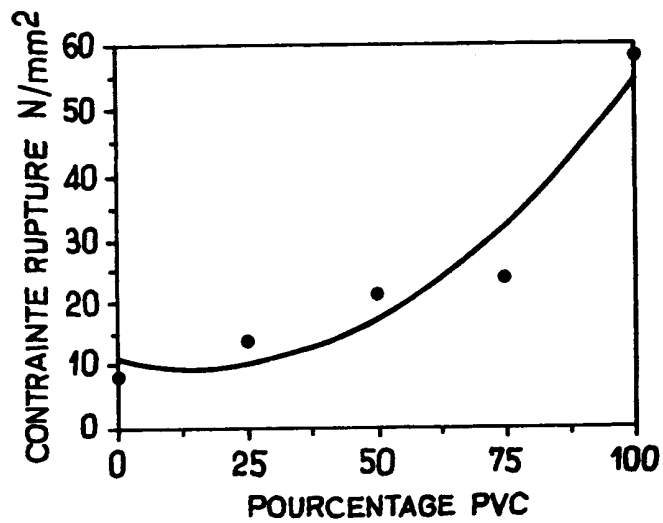
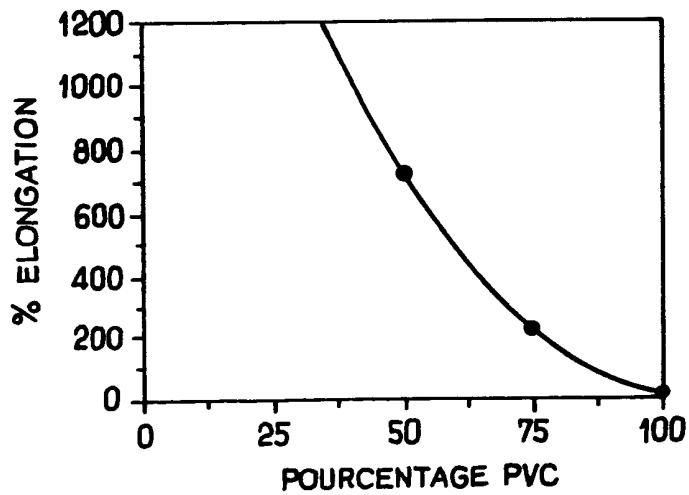
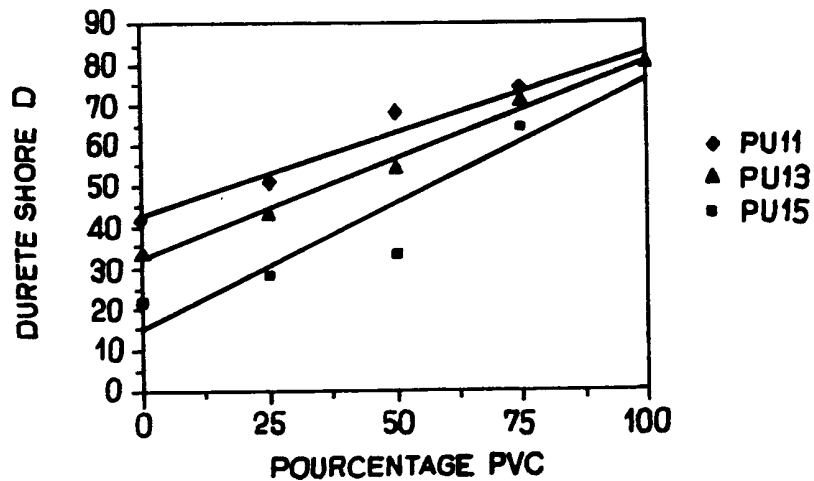
1/3

FIG. 1FIG. 2.1FIG. 2.2

2 / 3

FIG. 3FIG. 7

3 / 3

FIG. 4FIG. 5FIG. 6

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DE-A-19 55 902 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * revendications 1,3,5 * ---	1
A	EP-A-0 530 169 (PETROFINA S.A.) * revendication 1 * * page 4, ligne 53 - ligne 54 * ---	1
A	DD-A-125 516 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) * revendication 1 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C08G C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 Août 1994		Niaounakis, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 150 01.82 (FOA/CL1)