

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 20532

⑤④ Composition polymère thermoplastique apte au façonnage, contenant un acétal cyclique en tant qu'agent de nucléation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 K 5/06; C 08 L 67/02, 77/02.

②② Date de dépôt..... 24 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 24 septembre 1979, n° 078,315;18 août 1980, n° 178,753.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

⑦① Déposant : Société dite : MILLIKEN RESEARCH CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Tien-Kuei Su.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à une composition résineuse thermoplastique apte au façonnage, composition qui comprend un polymère ou mélange de polymères par condensation, thermoplastique, pratiquement exempt d'insaturation oléfinique, avec une viscosité intrinsèque d'environ 0,1 à 5, et, en tant qu'agent de nucléation, un acétal cyclique en proportion d'environ 0,01 à 2 % en poids.

L'invention se rapporte donc d'une manière générale à des compositions thermoplastiques aptes au façonnage, en particulier par moulage par injection.

Les compositions résineuses thermoplastiques aptes au façonnage formées à partir de polymères par condensation possèdent en général d'excellentes propriétés physiques et en particulier une excellente stabilité à la chaleur due à leur point de fusion en général élevé et une excellente stabilité dimensionnelle due à leur faible capacité d'absorption de l'humidité. Ces propriétés permettent l'utilisation de compositions résineuses thermoplastiques telles que les compositions de téréphtalate de polyéthylène cristallin dans des applications mécaniques à haute température exigeant des tolérances étroites, et par exemple dans les applications électriques et pour la fabrication d'engrenages supportant des charges.

Bien que ces compositions possèdent effectivement certaines propriétés avantageuses, elles ont l'inconvénient, en particulier celles constituées par exemple de téréphtalate de polyéthylène, de cristalliser lentement après fusion. Cet inconvénient limite l'application de ces polymères à la fabrication d'articles dans des appareillages de moulage par injection; par ailleurs, les articles façonnés tels que les articles moulés en téréphtalate de polyéthylène sont l'objet de tensions internes causées en partie par une croissance non uniforme des sphérulites et des durées de cristallisation prolongées. Par suite, les compositions résineuses, à bas point moléculaire ou à haut poids moléculaire, ont une mauvaise ductilité et une mauvaise résistance aux chocs.

L'addition d'agents de nucléation à des compositions de résines thermoplastiques provoque en général une diminution de la durée de cristallisation en apportant un grand nombre de sites sur lesquels la formation de cristaux se déclenche. Un agent de

nucléation approprié doit provoquer une cristallisation rapide dans des conditions de refroidissement rapide de la masse fondue, comme c'est le cas dans le moulage par injection. Comme la cristallisation est fonction de la mobilité des chaînes du polymère, le poids moléculaire du polymère joue également un rôle dans la cristallisation et les polymères à longue chaîne et à haut poids moléculaire ont une durée d'induction plus longue que les polymères à bas poids moléculaire. On souhaiterait donc vivement disposer d'un agent de nucléation en phase liquide, bien dispersable dans les compositions de résines thermoplastiques à l'état fondu et très efficace, à basse concentration, dans l'activation de la formation des cristaux de ces compositions résineuses. Un tel agent de nucléation doit agir en augmentant les vitesses de moulage et en diminuant les tensions internes dans les articles façonnés qui possèdent alors de meilleures caractéristiques physiques, par exemple une meilleure résistance aux chocs.

On sait que certaines matières, en combinaison avec des métaux, des oxydes métalliques ou des sels métalliques solides à l'état de fine division favorisent la cristallisation des compositions de résines thermoplastiques telles que les compositions de téréphtalate de polyéthylène. Ainsi par exemple, une composition de moulage du commerce, thermoplastique, à base de téréphtalate de polyéthylène, contient de la benzophénone et du talc comme agents de nucléation. Toutefois les agents de nucléation contenant des matières solides infusibles posent des problèmes d'incorporation dans le polymère fondu et sont difficiles à disperser uniformément dans ce polymère.

Il serait donc tout à fait souhaitable de disposer de compositions de résines thermoplastiques pratiquement exemptes d'insaturation oléfinique et constituées de polymères par condensation tels que le téréphtalate de polyéthylène, convenant à la fabrication d'articles façonnés. Il serait également tout à fait souhaitable de disposer d'agents de nucléation facilement dispersables et possédant des propriétés améliorées de cristallisation dans les compositions de résines thermoplastiques.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'une composition résineuse apte au façonnage et consistant essentiellement en un polymère thermoplastique par condensation pratiquement exempt d'insaturation oléfinique, comme le téréphtalate de polyéthylène, d'autres polyesters et polyamides, pouvait contenir une proportion mineure et efficace, suffisante pour améliorer les propriétés de cristallisation, par exemple des proportions d'environ 0,01 à 2 % en poids, d'un acétal cyclique qui sert d'agent de nucléation, cet acétal cyclique consistant en au moins un composé choisi dans le groupe formé par les acétals de polyols et d'un benzaldéhyde ou leurs dérivés substitués dans le noyau, les polyols en question contenant de 5 à 7 groupes hydroxy. Les compositions selon l'invention présentent des propriétés de cristallisation générales améliorées et donnent des produits possédant des caractéristiques physiques améliorées.

Dans la structure moléculaire des acétals cycliques définis ci-dessus, la partie alcoolique acétalisée par un benzaldéhyde substitué ou non consiste de préférence en un alcool de sucre de formule $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ dans laquelle n a une valeur de 3 à 5, de préférence de 3 à 4; c'est le cas par exemple du xylitol, du sorbitol ou du mannitol. De préférence, les substituants du benzaldéhyde dans le noyau sont des halogènes, des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou mieux encore en $\text{C}_1\text{-C}_4$, des groupes alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

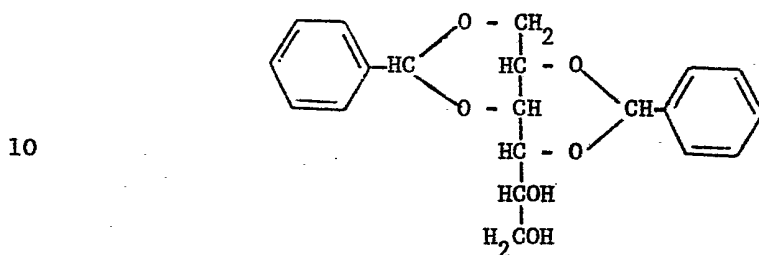
Il résulte clairement de ce qui vient d'être dit que les acétals cycliques qu'on préfère utiliser comme agents de nucléation selon l'invention sont des acétals d'alcools de sucres et de benzaldéhydes qui peuvent être substitués dans le noyau, ces alcools de sucre répondant à la formule $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ dans laquelle n a une valeur de 3 à 5 et de préférence de 3 à 4. On en donne un certain nombre d'exemples ci-après :

- le dibenzylidène-xylitol (acétal du xylitol et du benzaldéhyde),
- le dibenzylidène-sorbitol (acétal du sorbitol et du benzaldéhyde) et
- le dibenzylidène-mannitol (acétal du mannitol et du benzaldéhyde),

et leurs dérivés dans lesquels le noyau benzénique de l'un ou l'autre des deux radicaux benzylidène ou des deux est substitué par le chlore,

le brome, un groupe alkyle (par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, octyle, etc.) et/ou par un groupe alcoxy (par exemple méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, butoxy, octyloxy, etc.).

- 5 L'un de ces acétals cycliques typiques possède la structure chimique suivante :



il s'agit du 1,3; 2,4-dibenzylidène-sorbitol (acétal 1,3; 2,4 du sorbitol et du benzaldéhyde).

- 15 Dans l'acétal cyclique en question, la partie alcoolique consiste en sorbitol et la partie aldéhyde consiste en benzaldéhyde.

Les acétals cycliques selon l'invention peuvent être préparés par un mode opératoire quelconque connu en soi pour la préparation des acétals. Un tel mode opératoire est décrit par exemple dans Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", volume 1, pages 579 et 580.

- Le dibenzylidène-sorbitol (en abrégé ci-après DBS), l'agent de nucléation préféré pour les compositions de résines thermoplastiques selon l'invention, est connu en tant qu'agent gélifiant pour les liquides organiques (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 880 794) et en tant qu'agent flocculant (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 872 000) ainsi qu'en tant que modifiant pour les résines de polyoléfine (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 016 118).
- 30 Le composé peut être préparé à l'état brut, contenant par exemple environ 75 % de DBS et environ 25 % de tribenzylidène-sorbitol (en abrégé ci-après TBS) par réaction du d-sorbitol avec un excès molaire de benzaldéhyde dans l'eau ou certains liquides organiques servant

de milieu de réaction en présence d'un catalyseur acide, à température élevée; il y a déshydrocondensation (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 721 682). Le DBS brut formé dans la réaction peut être purifié par mélange avec un alcool aliphatique inférieur qui
5 dissout les impuretés, séparation et récupération du DBS non dissous (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 131 612). Toutefois, et conformément à l'invention, on peut utiliser comme agent de nucléation pour des compositions de résines thermoplastiques du DBS brut ou purifié. Ainsi par exemple, on a constaté que les compositions conte-
10 nant environ 75 % de DBS et 25 % de TBS convenaient très bien et étaient fréquemment plus commodes à utiliser.

Conformément à l'invention, l'acétal cyclique servant d'agent de nucléation peut être ajouté à la composition de résine thermoplastique en proportion efficace pour provoquer la
15 nucléation de cette composition. En général, la quantité d'acétal cyclique ajoutée en tant qu'agent de nucléation représente environ 0,01 à 2 %, de préférence d'environ 0,1 à 1 % du poids de la résine thermoplastique. Il faut au moins 0,01 % environ de l'agent de nucléation pour diminuer dans une mesure appréciable les durées d'in-
20 duction de cristallisation dans la résine et par contre aux proportions supérieures à environ 2 %, on n'observe qu'un léger effet supplémentaire de nucléation. Des fortes proportions dépassant environ 10 % en poids peuvent avoir un effet défavorable sur les propriétés de la composition résineuse.

25 L'acétal cyclique servant d'agent de nucléation conformément à l'invention doit être dispersé uniformément dans la masse de la résine thermoplastique si l'on veut parvenir aux avantages recherchés. On peut mélanger simplement la résine thermoplastique fondue et l'agent de nucléation jusqu'à bonne répartition.
30 En général, aux températures auxquelles la résine est fondue, l'agent de nucléation est également fondu et peut être réparti uniformément dans la résine à l'état liquide, ce qui est tout à fait souhaitable.

Les compositions selon l'invention conviennent tout spécialement au façonnage dans des appareillages de moulage par
35 injection mais elles peuvent également être extrudées au travers de filières appropriées sous forme de feuilles, de tubes, de barreaux, de fibres, de pellicules et sous des formes analogues et elles peuvent

être également coulées sous forme de pellicules et de feuilles.

Comme on l'a dit plus haut, on a constaté que les acétals cycliques pouvaient être utilisés pour la nucléation de compositions de résines thermoplastiques constituées de polymères par condensation en tant que composants polymères prédominants. Telle qu'on l'utilise dans la présente demande, l'expression "compositions de résines thermoplastiques" s'applique à des compositions aptes au façonnage et qui sont constituées de polymères par condensation. En outre, ces derniers sont pratiquement exempts d'insaturation oléfinique et ne doivent pas être confondus avec les résines de polyesters insaturés du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 767 729. Les compositions de résines de polyester insaturé décrites dans ce brevet sont préparées par dissolution d'un polyester insaturé dans un monomère vinylique. Le polyester insaturé est préparé par condensation de polyols avec des acides polybasiques α,β -insaturés ou avec un mélange de tels acides et d'autres acides polybasiques. Ainsi donc, les polyesters de ce brevet sont insaturés et peuvent être thermodurcis par réticulation. Par contre, les compositions de résines thermoplastiques selon l'invention ne contiennent pratiquement pas d'insaturation oléfinique et sont donc effectivement des résines thermoplastiques. Parmi les polymères utilisables conformément à l'invention on citera les homopolymères du téréphtalate d'éthylène et copolymères du téréphtalate d'éthylène tels que des copolymères contenant jusqu'à environ 20 % d'un polyester préparé à partir d'un acide dicarboxylique aromatique autre que l'acide téréphtalique, entre autres l'acide isophtalique, ou à partir d'un alkylèneglycol autre que l'éthylèneglycol, par exemple le propylèneglycol. Parmi ces polymères on citera également des mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères, par exemple des mélanges de téréphtalate de polyéthylène et de téréphtalate de polybutylène. Parmi les autres polymères par condensation on citera par exemple d'autres polyesters, polyamides, polycarbonates et polyacétals, etc.. En général, les compositions de résines thermoplastiques convenant à la fabrication d'articles façonnés ont une viscosité intrinsèque d'environ 0,1 à 5, de préférence de 0,4 à 2 et par exemple d'environ 0,6 à 1,6.

En plus du dibenzylidène-sorbitol qui sert d'agent de nucléation, la composition de résine thermoplastique selon l'invention peut également contenir des matières de charge, pigments, agents de démoulage, agents renforçant de types classiques, par exemple des fibres de verre et des matières analogues. Mais, ce qui est plus important, la composition peut en outre contenir une proportion mineure et efficace, par exemple d'environ 0,1 à 10 % en poids, d'un plastifiant tel qu'un ester d'acide dicarboxylique, par exemple un ester phtalique, adipique, sébacique, dérivant d'un glycol tel que l'éthylèneglycol, le butylèneglycol et d'un acide carboxylique approprié; du phosphate de tricrésyle et des plastifiants analogues.

Les articles façonnés à partir des compositions selon l'invention peuvent être soumis à d'autres traitements, par exemple un chauffage au-dessous du point de fusion du polymère, dans l'intervalle d'environ 80 à 150°C, qui peut encore améliorer les propriétés physiques de l'article façonné, comme la résistance aux chocs et la ductilité.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentage s'entendent en poids sauf mention contraire.

D'autre part, la viscosité a été déterminée sur des solutions de la composition résineuse dans un mélange à volumes égaux de sym-tétrachloroéthane et de phénol. Les chiffres de viscosité intrinsèque ont été obtenus par extrapolation de la droite représentant le rapport de la viscosité spécifique à la concentration en fonction de la concentration du polymère dans la solution. Les viscosités du solvant et des solutions ont été mesurées à 25°C dans un bain d'eau avec le viscosimètre à dilution Canon-Ubbelohde.

Exemple 1

On broie des granulés de résine de téréphtalate de polyéthylène (A) du commerce à une viscosité intrinsèque de 0,94 en poudre fine et on chauffe à 100°C environ dans un flacon en verre. On ajoute 0,5 % de dibenzylidène-sorbitol et on mélange la poudre avec soin dans un appareil à secousses pour peinture. Après mélange, on sèche la poudre à 120°C sous vide pendant 24 heures environ. Le mélange est ensuite transformé en pellicules minces

d'environ 75 à 125 μ d'épaisseur par moulage par compression en atmosphère d'azote à une température de 280 à 290°C.

Exemple 2

- On répète les opérations de l'exemple 1 mais avec
- 5 une résine de téréphtalate du commerce, granulés (B), dont la viscosité intrinsèque, indiquée par le fabricant, est de 0,60.

Exemple 3

- On répète les opérations de l'exemple 1 mais avec des granulés de résine de téréphtalate de polyéthylène (produit du
- 10 commerce (Eastman PBT 6 PRO).

Exemple 4

- On broie des granulés de résine de téréphtalate de polyéthylène (C) à une viscosité intrinsèque de 0,71 en poudre fine, on chauffe à une température d'environ 100°C dans un flacon de verre
- 15 et on ajoute 0,5 % de dibenzylidène-sorbitol. On mélange avec soin dans un appareil à secousses à peinture et on sèche à l'étuve à vide à 120°C pendant 24 heures environ.

Exemple 5

- On mélange un échantillon de la résine du commerce
- 20 Rynite, résine de téréphtalate de polyéthylène à mouler de la firme DuPont Corporation, avec du dibenzylidène-sorbitol comme décrit dans l'exemple 4.

Exemple 6

- On broie des granulés de la résine Nylon 6 du commerce
- 25 en poudre fine et on chauffe à 100°C environ dans un flacon de verre. On ajoute ensuite 0,5 % de dibenzylidène-sorbitol et on mélange avec soin dans un appareil à secousses pour peinture. Après mélange, on sèche la poudre à 120°C sous vide pendant 24 heures environ. On transforme ensuite le mélange en une pellicule mince d'environ 75
- 30 à 125 μ d'épaisseur par moulage par compression en atmosphère d'azote à une température de 250 à 270°C.

Les conditions opératoires observées et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-après.

- Ces résultats montrent que l'addition du dibenzylidène-sorbitol à des compositions de résines thermoplastiques favorise
- 35 une cristallisation plus rapide que dans le cas des mêmes compositions de résines thermoplastiques ne contenant pas de dibenzylidène-sorbitol.

D'autre part, des microphotographies de la pellicule obtenue révèlent que les cristaux de sphérulite, dans les compositions de résines thermoplastiques contenant du dibenzylidène-sorbitol, sont en général plus uniformes et ont une dimension qui représente la moitié environ
5 de celle des cristaux des échantillons témoins de résines ne contenant pas de dibenzylidène-sorbitol.

TABLEAU

Exemple n°	Polymère	Additif	Vitesse de refroidisse- ment, °C/min	Quantité de DBS ajouté, % en poids	Température Ti (°C) à laquelle la cris- tallisation est in- duite	Température de cristal- lisation Tp (°C)	Température Te (°C) à laquelle la cris- tallisation est terminée	Ti-Te, (°C)
I	PET-A	Néant	20	0	201,0	188,5	166,5	34,5
		DBS	20	0,5	208,0	196,0	181,5	26,5
II	PET-B	Néant	20	0	209,0	190,0	172,0	37,0
		DBS	20	0,5	214,5	205,5	195,5	19,0
III	PBT	Néant	20	0	184,0	173,0	168,0	16,0
		DBS	20	0,5	191,0	185,0	180,0	11,0
IV	PET-C	Néant	20	0	197,0	176,0	155,0	42,0
		DBS	20	0,5	204,0	188,0	169,0	35,0
V	Rynite 530 *	-	40	-	206,5	199,0	189,0	17,5
		DBS	40	0,5	211,5	205,5	197,5	14,0
VI	Nylon 6		20	0	185,5	166,0	160,0	25,5
			20	0,5	186,0	181,5	178,0	8,0

* Autres additifs non connus.

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

1. Composition résineuse apte au façonnage, consistant essentiellement en un polymère thermoplastique par condensation pratiquement exempt d'insaturation oléfinique, présentant une viscosité intrinsèque d'environ 0,1 à 5 telle que mesurée à 25°C dans un mélange
5 à volumes égaux de sym-tétrachloroéthane et de phénol, et une proportion mineure et efficace, suffisante pour améliorer les propriétés de cristallisation, d'un acétal cyclique qui sert d'agent de nucléation, cet acétal cyclique consistant en au moins un composé choisi dans le groupe formé par les acétals de polyols et de benzaldéhydes
10 et leurs dérivés, le noyau benzénique du radical de benzaldéhyde portant au moins un substituant choisi dans le groupe formé par les halogènes, les groupes alkyle en C₁-C₈ et les groupes alcoxy en C₁-C₈, et les polyols en question contenant de 5 à 7 groupes hydroxy.
2. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique par condensation est
15 un homopolymère du téréphtalate d'éthylène.
3. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre une proportion mineure efficace d'un plastifiant pour résine thermoplastique.
- 20 4. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique par condensation est un copolymère contenant au moins 80 % en poids environ de téréphtalate de polyéthylène.
5. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique par condensation est
25 un polyamide préparé par autocondensation de l'acide 6-aminocaproïque ou du caprolactame.
6. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique par condensation est
30 un polyester préparé à partir d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un alkylèneglycol.
7. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique par condensation est un téréphtalate de polybutylène.

8. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre une matière de charge.
9. Composition résineuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un agent renforçant.
- 5 10. Composition résineuse selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent renforçant consiste en verre fibreux.
11. Composition résineuse selon la revendication 1, conçue plus spécialement pour le moulage par injection, et caractérisée en ce qu'elle consiste en téréphtalate de polyéthylène à une
- 10 viscosité intrinsèque d'environ 0,4 à 1,5, telle que mesurée à 25°C dans un mélange à volumes égaux de sym-tétrachloroéthane et de phénol, et environ 0,1 à 1 % en poids de dibenzylidène-sorbitol, servant d'agent de nucléation, avec environ 10 à 70 % d'un agent renforçant.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée
- 15 en ce qu'elle contient en outre une proportion mineure efficace d'un plastifiant pour résine thermoplastique.