

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 décembre 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/104086 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08L 23/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001168

(22) Date de dépôt international : 13 mai 2004 (13.05.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/05872 16 mai 2003 (16.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : PEES,
Bernard [FR/FR]; 37, Les Courtillages, F-27170 Beau-
montel (FR).

(74) Mandataire : TARTAIX, Jean-Yves; Atofina, Dé-
partement Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet-La
Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: OLEFINIC THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITIONS WITH FILLERS OF NANOMETRE SCALE IN THE
FORM OF MASTERBATCHES

(54) Titre : COMPOSITIONS DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES OLEFINIQUES ET DE CHARGES DE TAILLE NA-
NOMETRIQUE SOUS FORME DE MELANGES-MAITRES

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic polymer compositions in the form of masterbatches, comprising a matrix of an
olefinic copolymer obtained from olefinic monomers and at least one alkyl (meth)acrylate monomer, in which exfoliable organophile
fillers of the lamellar type are dispersed, such as silicates, characterised in that after complete dispersion, the fillers are of nanometre
scale with a content of at least 20 % by weight with relation to the composition. The invention is further of application for the
production of polymeric materials particularly of the polyethylene type, with fillers, the thermomechanical and barrier properties of
which are improved.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions de polymères thermoplastiques sous forme de mélanges-maîtres,
comprenant une matrice constituée d'un copolymère oléfinique obtenu à partir de monomères oléfiniques, et d'au moins un mono-
mère de (méth)acrylate d'alkyle, dans laquelle sont dispersées des charges organophiles exfoliables de type lamellaires telles que des
silicates, caractérisées en ce que les charges après dispersion complète sont de taille nanométrique et que leur teneur est d'au moins
20% en poids par rapport à la composition. L'invention trouve aussi une application pour la réalisation de matériaux polymériques
notamment du type polyéthylène, chargés dont les caractéristiques thermomécaniques et les propriétés barrières sont améliorées.

WO 2004/104086 A2

**COMPOSITIONS DE POLYMERES THERMOPLASTIQUES OLEFINIQUES
ET DE CHARGES DE TAILLE NANOMETRIQUE SOUS FORME DE
MELANGES-MAITRES**

5 La présente invention se rapporte à des compositions de polymères thermoplastiques sous
forme de mélanges-maîtres, comprenant une matrice constituée d'un copolymère
oléfinique obtenu à partir de monomères oléfiniques, notamment du type éthylène ou
propylène et d'au moins un monomère de (méth)acrylate d'alkyle, dans laquelle sont
dispersées des charges organophiles exfoliables de type lamellaires telles que des silicates
10 et notamment des argiles traitées.

L'utilisation de la technologie par intercalation de divers composés chimiques et en
particulier de sels d'ammonium quaternaire et de composés tensioactifs organiques azotés
entre les feuillets de charges comme les argiles, leur donnant des propriétés de gonflant
15 dans des liquides organiques avec des taux de cisaillement faibles, est bien connue et est
en particulier divulguée par le document EP 0 133 071.

Une étape supplémentaire a été franchie dans l'obtention de charges minérales de structure
lamellaire telles que des argiles traitées (intercalées) par divers polymères tels que l'alcool
20 polyvinylique (PVA) ou l'acide polyacrylique, comme décrit dans le document US
5,552,469, ou par le polyvinylpyrrolidone (PVP), ou des polyesters tels que le
polyéthylène téréphtalate (PET) comme décrit dans le document US 5,578,672; une
quantité suffisante de polymère est adsorbée entre les feuillets de ces argiles pour les
espacer d'environ 10 à 55 Angströms . Ces charges peuvent être ensuite incorporées au
25 sein de matrices constituées de matériaux polymériques thermoplastiques tels que les
polyamides ou les polyesters, et après mélange se trouver exfoliées (ou finement
dispersées), comme décrit dans le document US 5,760,121.

Le traitement spécifique de ces charges permet leur exfoliation complète, c'est à dire la
réduction de ces charges à l'état de feuillets moléculaires élémentaires, dont l'épaisseur est
30 de l'ordre de grandeur de quelques nanomètres (soit quelques dizaines d'Angströms) ou
dizaines de nanomètres; la dispersion extrêmement fine de ces charges sous forme de
nanoparticules (ou nanocharges) confère aux matériaux ainsi obtenus dits

« nanocomposites » (selon la terminologie anglaise) des propriétés mécaniques, thermiques ou optiques supérieures à celles de ces matériaux polymériques non chargés ou chargés avec des charges conventionnelles comme par exemple du talc.

- 5 On trouve également dans la littérature des études portant sur des copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) nanocomposites, en particulier dans la publication du professeur P. DUBOIS (Macromol. Rapid. Communication 2001, 22, 643-646) ou dans celle du professeur R. MÜLHAUPT (Polymer, 2001, 42, 4501-4507).

10 Cependant, un problème sérieux rencontré est la dispersion de ces charges à des concentrations élevées dans des polymères apolaires comme les polyoléfines et en particulier le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP).

Le document WO 99/07790 décrit un matériau nanocomposite comprenant une matrice polymérique pouvant être une polyoléfine, une argile et un agent d'intercalation de l'argile
15 composé d'un copolymère multiblocs ayant des unités structurales (A) compatibles avec l'argile et des unités structurales (B) compatibles avec la matrice. Le taux maximal d'introduction de cette argile traitée par un copolymère ayant un bloc polyéthylèneimine dans du polyéthylène est de 5% en poids.

- 20 Le document US 6,407,155 décrit le traitement d'argiles par un agent de couplage de type silane et co-intercalation d'ions onium et d'un polymère, et l'obtention de compositions « nanocomposites » comprenant au moins 60% en poids dudit polymère comme matrice et au plus 40% en poids de l'argile traitée ; l'incorporation de l'argile traitée dans du polypropylène et son exfoliation nécessitent l'ajout d'une petite quantité de polypropylène
25 modifié par de l'anhydride maléique.

De même, le document US 2001/0033924 A1 décrit une composition concentrée nanocomposite comprenant une charge du type argile montmorillonite traitée mélangée à une matrice polymérique oléfinique ; les seuls polymères exemplifiés sont des polypropylènes modifiés par de l'anhydride maléique.

30

Dans le domaine des formulations ignifuges pour la câblerie, l'emploi de compositions de polymères du type EVA (copolymère éthylène-acétate de vinyle) ou de mélanges PE

(polyéthylène) et EVA et de charges du type argiles organophiles de taille nanométrique, est divulgué respectivement par les demandes de brevet WO 00/66657 et WO 00/68312; toutefois le taux de charges incorporées dans les polymères est faible (maximum 5 % en poids).

5

Le brevet US 6,117,932 décrit un «composite de résine» comprenant une argile organophile modifiée par une liaison ionique avec un ion onium organique, et un polymère, ce polymère possédant un groupe fonctionnel ayant une forte affinité pour cette argile ; une formulation obtenue par malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse d'un copolymère d'éthylène et de méthacrylate de méthyle et d'une argile organophile permet d'obtenir des articles possédant des propriétés mécaniques améliorées (notamment augmentation du module d'élasticité) ; le taux de la charge introduite dans la résine ne dépasse pas 5% en poids (exprimé en taux de cendre) .

15 La demande de brevet WO 00/40404 divulgue l'utilisation de compositions aqueuses de liants polymériques du type copolymères d'éthylène et d'acide acrylique ou d'acrylates d'alkyle, mélangées avec des charges de taille nanométrique (nanocharges) choisies parmi les silicates et les argiles, en tant que revêtement de surface pour des films thermoplastiques polyoléfiniques ; le film résultant obtenu possède des propriétés améliorées d'imperméabilité aux gaz. Ces compositions polymériques aqueuses ont des teneurs faibles en charges (< 9% en poids) et ne peuvent pas être mélangées à des polymères oléfiniques non polaires comme le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP) à l'état fondu.

25 Par ailleurs, la demande de brevet EP1076077 décrit une composition comprenant en mélange une résine polyamide, une polyoléfine fonctionnalisée telle qu'un copolymère éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique et une charge du type silicate intercalé, dont les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle sont bonnes; la teneur en charge n'est que de 3% dans la polyoléfine fonctionnalisée.

30

En outre, le document WO 02/066553 décrit un procédé de fabrication d'un article à partir d'un mélange de polyoléfine et d'un mélange-maître nanocomposite comprenant de

0 à 99 % en poids de polyoléfine (polypropylène), de 1 à 100 % en poids de polyoléfine fonctionnalisée (polypropylène modifié par anhydride maléique) et de 10 à 50 % en poids d'une argile modifiée organiquement; ce mélange-maître contient nécessairement une polyoléfine fonctionnalisée et sa teneur en charge ne dépasse pas 50 % en poids.

5

On a maintenant découvert que des copolymères oléfiniques ou polyoléfines, non fonctionnalisés, c'est-à-dire n'ayant pas des motifs réactifs (les fonctionnalités), tels qu'en particulier les fonctions acides, anhydrides, ou époxy, pouvaient être fortement chargés en argile organophile, en particulier sous forme de mélanges-maîtres, tout en présentant un parfait état d'exfoliation et de dispersion de cette argile; ces mélanges-maîtres servent de façon surprenante de vecteur pour incorporer des taux relativement élevés de charges parfaitement exfoliées et avec une dispersion homogène dans des polyoléfines telles que du polyéthylène ou du polypropylène, sans nécessiter des taux de cisaillement élevés, et tout en leur conférant différentes propriétés améliorées telles que notamment les propriétés

10

15

mécaniques en traction (module d'élasticité et allongement à la rupture) et les propriétés thermomécaniques.

En outre, les matériaux obtenus à partir des compositions de polymères nanochargés selon l'invention présentent des propriétés de barrière aux fluides élevées, c'est à dire une perméabilité réduite vis-à-vis desdits fluides qui peuvent être des gaz tels que O₂ et CO₂, de la vapeur d'eau ou des liquides.

20

La présente invention concerne des compositions de polymères thermoplastiques sous forme de mélanges-maîtres, comprenant une matrice constituée d'un copolymère oléfinique ou polyoléfine, obtenu à partir de monomères oléfiniques, et d'au moins un monomère de (méth)acrylate d'alkyle, dans laquelle sont dispersées des charges organophiles exfoliables de type lamellaire telles que des silicates, caractérisées en ce que lesdites charges après dispersion complète sont de taille nanométrique et que leur teneur est d'au moins 20% en poids par rapport à la composition.

25

De préférence, dans ces compositions de polymères thermoplastiques, le copolymère oléfinique comprend:

- 60 à 98 % en poids de comonomère oléfinique,
- 5 2 à 40 % en poids de comonomère de (méth)acrylate d'alkyle.

Une polyoléfine non fonctionnalisée est classiquement un homo-polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, tels que par exemple,

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, comprenant le propylène, 1-butène, 1-pentène, 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1-eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1-octacocène, et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.
- 15 - les homopolymères et copolymères du polyéthylène, en particulier le polyéthylène haute densité (HDPE), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE) et le polyéthylène métallocène c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alpha-oléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur mono-site constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme co-catalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé
- 20 comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- les homopolymères ou copolymères du propylène.
- 30 - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les élastomères éthylène-propylène-rubber (EPR) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- 6 -

- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM.
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle) ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA) ou le propionate de vinyle, la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

10 A titre d'exemple on peut citer les copolymères de l'éthylène tels que les copolymères obtenus par voie radicalaire sous haute pression de l'éthylène avec de l'acétate de vinyle, des esters (méth)acryliques de l'acide (méth)acrylique et d'un alcool ayant de 1 à 24 atomes de carbone et avantageusement de 1 à 9.

15 Par polyoléfines, nous entendons également les mélanges de 2 ou plusieurs des polyoléfines ci-dessus.

Comme copolymère oléfinique on utilise plus particulièrement selon l'invention, les copolymères de l'éthylène et des (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone et de préférence 10 atomes de carbone et pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques.

20 Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont de préférence, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, et l'acrylate de cyclohexyle.

25 Parmi ces (méth)acrylates, on préfère l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de n-butyle.

Ces copolymères comprennent avantageusement de 2 jusqu'à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle et de préférence 3 à 35 %. Leur MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) est avantageusement compris entre 0,1 et 50 g/10 min (mesuré à 30 190°C et sous pression de 2.16 kg, selon ASTM D 1238). Leur masse moléculaire en poids M_w est de préférence supérieure ou égale à 30 000. Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire en tube ou autoclave à haute pression

Selon une forme préférée de réalisation de l'invention, ces compositions sont obtenues par compoundage de préférence par extrusion, sous forme de mélanges-maîtres ; ceux-ci peuvent avoir de préférence des teneurs en charge organophile d'au moins 20 % en poids et allant jusqu'à environ 90%.

5

S'agissant des nanocharges, on désigne ainsi des particules de toute forme l'une au moins de leurs dimensions étant de l'ordre du nanomètre. Avantagement ce sont des charges exfoliables lamellaires. En particulier, les charges exfoliables lamellaires sont des silicates et notamment des argiles traitées organophiles ; ces argiles qui se présentent sous forme de
10 feuillets sont rendues organophiles par intercalation entre ceux-ci d'agents gonflants qui sont des molécules organiques ou des polymères, et sont obtenues en particulier selon un procédé tel que décrit dans le brevet US 5,578,672 .

De préférence, les argiles utilisées sont du type smectite, soit d'origine naturelle comme notamment les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les hectorites, les
15 fluorohectorites, les beidellites, les stibensites, les nontronites, les stipulgites, les attapulgites, les illites, les vermiculites, les halloysites, les stevensites, les zéolithes, les terres à foulon et le mica, soit d'origine synthétique comme les permutites .

A titre d'exemple on peut citer les argiles organophiles décrites dans le brevet US 6,117,932. De préférence l'argile est modifiée avec une substance organique par une liaison
20 ionique avec un ion onium ayant 6 atomes de carbone ou plus. Si le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 6 l'ion onium organique est trop hydrophile et donc la compatibilité avec le copolymère oléfinique peut décroître. A titre d'exemple d'ion onium organique on peut citer les ions hérylammonium, les ions octylammonium, les ions 2-
25 éthylhétylammonium, les ions dodécylammonium, les ions laurylammonium, les ions octadécylammonium (stéarylammonium), les ions dioctyldiméthylammonium, les ions trioctylammonium, les ions distéaryldiméthylammonium, les ions stéaryltriméthylammonium et les ions laurate d'ammonium. D'autres ions peuvent être utilisés, tels que les ions phosphonium et sulfonium.

On peut également utiliser des agents tensio-actifs amphotères, des dérivés d'amines
30 aliphatiques, aromatiques ou arylaliphatiques, de phosphines et de sulfures.

Il est recommandé d'utiliser une argile ayant la plus grande surface possible de contact avec le polymère. Plus la surface de contact est grande plus la séparation des lamelles

d'argile sera importante. La capacité d'échange cationique de l'argile est de préférence comprise entre 50 et 200 milliéquivalents pour 100g. Si la capacité est inférieure à 50 l'échange des ions oniums est insuffisant et la séparation des lamelles d'argile peut être difficile. Au contraire si la capacité est supérieure à 200 la force de liaison entre les
5 lamelles d'argile est si forte que la séparation des lamelles peut être difficile. A titre d'exemple d'argile on peut citer la smectite, la montmorillonite, la saponite, l'hectorite, la beidellite, la stibensite, la nontronite, la vermiculite, l'halloysite et le mica. Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. La proportion d'ion onium organique est
10 avantageusement entre 0,3 et 3 équivalents de la capacité d'échange ionique de l'argile. Si la proportion est inférieure à 0,3 la séparation des lamelles d'argile peut être difficile. Si la proportion est supérieure à 3 il peut y avoir dégradation du polymère. La proportion d'ion onium organique est de préférence entre 0,5 et 2 équivalents de la capacité d'échange ionique de l'argile.

Ces argiles organophiles présentent une aptitude élevée à la dispersion dans des milieux
15 polymériques sous taux de cisaillement faible et modifient le comportement rhéologique de ces milieux. Toutefois d'autres types de charges lamellaires, comme les phosphates de zirconium ou de titane, peuvent être utilisés selon l'invention.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation des compositions selon l'invention,
20 sous forme de mélanges-maîtres dont l'introduction dans des résines thermoplastiques oléfiniques telles que du polyéthylène ou du polypropylène, par extrusion, leur confère des propriétés thermo-mécaniques améliorées, propres aux résines chargées dites « nanocomposites ».

De préférence, la résine thermoplastique est un polyéthylène choisi dans le groupe
25 comprenant le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène linéaire basse densité, le polyéthylène très basse densité et le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène. Toutefois, d'autres types de polyoléfine, tels que décrits ci-dessus, et notamment les homo-polymères ou copolymères d'alpha-oléfines, conviennent également.

30 La demanderesse a constaté que les pièces ou articles obtenus par injection-moulage d'une telle résine thermoplastique nanochargée présentent des caractéristiques mécaniques telles

que le module dynamique d'élasticité ou le module de tension, dont les valeurs sont nettement améliorées par rapport à celles de la résine thermoplastique non additivée.

En outre, les matériaux obtenus à partir des compositions de résines thermoplastiques selon
5 l'invention présentent des propriétés de barrière aux fluides élevées, c'est à dire une perméabilité réduite vis-à-vis desdits fluides qui peuvent être des gaz ou des liquides.

Ces matériaux appelés ci-après matériaux barrières peuvent être utilisés en particulier dans le domaine de l'emballage alimentaire et dans le domaine du transport et du stockage de liquides tels que des solvants ou des hydrocarbures.

10 Parmi les gaz auxquels les matériaux barrières présentent une perméabilité faible on peut citer notamment l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau; un tel matériau barrière à l'oxygène et au dioxyde de carbone présente un intérêt considérable pour des applications dans le domaine de l'emballage, en particulier alimentaire.

15 Comme liquides auxquels le matériau doit être imperméable on peut citer les composés hydrocarbonés tels que des solvants ou des essences et une application intéressante dudit matériaux se trouve dans le domaine de l'automobile, en particulier pour la fabrication des réservoirs d'essence ou les tubulures d'alimentation en carburant.

20 Exemples de réalisation de l'invention

Matières premières utilisées :

- LOTRYL[®] 29MA03, copolymère d'éthylène à 29 % en poids d'acrylate de méthyle, MFI= 3 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2.16 kg selon ASTM D 1238),
- LOTRYL[®] 28MA07, copolymère d'éthylène à 28 % en poids d'acrylate de méthyle,
25 MFI= 7 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2.16 kg selon ASTM D 1238),
- LOTRYL[®] 9MA02, copolymère d'éthylène à 9 % en poids d'acrylate de méthyle, MFI= 2 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2.16 kg selon ASTM D 1238),
- LACQTENE[®] 2040ML55, polyéthylène haute densité (PEHD, grade injection), densité = 0.955, MFI= 4 g/10 min (mesuré à 190°C sous 2.16 kg selon ASTM D
30 1238), ces quatre polymères étant produits par la société ATOFINA.

Charges organophiles :

- Argile NANOMER[®] I.30P (montmorillonite intercalée par octadecylamine (25-30% en poids)),
- 5 - Argile NANOMER[®] I.44PA (montmorillonite intercalée par diméthylalkyl(C14-C18)amonium (30-40% en poids)) et
- Argile NANOMER[®] I.31PS (montmorillonite intercalée par octadecylamine (15-35% en poids) et γ -aminopropoyltriéthoxysilane (0.5-5% en poids)), toutes trois produites par NANOCOR.
- 10 - Mélange-maître pour PE nanocomposite : NANOMER[®] C.30PE (LDPE et montmorillonite (maxi 50% en poids)) de NANOCOR.

Appareillage :

- Mélangeur interne de type MEILI.
- Extrudeuse bi-vis co-rotative de type HAAKE 16.

15

Analyse :

- 20 - Taux de cendres: s'effectue par calcination directe, c'est à dire en brûlant la substance organique et en traitant le résidu à une température de 600°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Nous distinguerons le taux de charge correspondant à la quantité de matière (argiles organophile en poudre ou mélange maître en granulé) incorporé dans le mélange maître et le taux de cendres correspondant à la composition minérale du nanocomposite (équivalent à la partie minérale de l'argile).
- 25 - Microscopie électronique à transmission (TEM en anglais): les clichés sont obtenus à partir d'un appareillage de type ZEISS CEM 902 sur des coupes d'échantillon réalisées par ultra-microtomie à basse température.
- Perméabilité aux gaz (O₂/CO₂) : la mesure de perméabilité a pour but de quantifier le flux gazeux (en cm³) pouvant diffuser à travers une membrane de surface donnée, pendant 1 jour. Le flux s'exprime en cc/m².24h. Cette mesure est réalisée sur un appareillage de type LISSY GPM 500 (détection chromatographique) sur des films

de 150 à 250 μm obtenus par compression sur presse Darragon (220°C / 100 bars maxi).

- 5 - Perméabilité à la vapeur d'eau (H_2O) : mesurée selon une méthode gravimétrique sur des films de 150 à 250 μm obtenus par compression sur presse Darragon (220°C / 100 bars maxi). Elle a pour but de quantifier la masse de vapeur d'eau (en g) pouvant diffuser à travers une membrane de surface donnée (en m^2), pendant 1 jour (norme ASTME96 et NF ISO 2528 (août1989)).

Exemples 1, 2 et 3:

10 Les trois premiers essais sont obtenus par extrusion de LOTRYL[®] 29MA03 en présence respectivement de charge NANOMER[®] I.30P, NANOMER[®] I.44PA et NANOMER[®] I.31PS. Cette opération est réalisée en deux étapes : introduction grossière de l'argile au sein de la matrice de copolymère LOTRYL[®] par le biais du mélangeur interne à 100°C (température matière 110 à 150°C) durant 15 min puis granulation et
15 extrusion du pré-compound sur extrudeuse bi-vis à une température de 180°C (profil de T° plat) à 60 rpm (temps de séjour de l'ordre de 2 min) afin de parfaire l'exfoliation et la dispersion des charges. Le taux d'argile organophile introduite est de 20 % en poids du mélange.

Le mélange obtenu est analysé par Microscopie Electronique en Transmission
20 (TEM) dont les clichés obtenus sont représentés par les figures 1, 2 et 3. L'examen de ces clichés permet de constater le parfait état d'exfoliation des feuillets d'argile ainsi que de leur bonne dispersion (préférentiellement dans le cas des NANOMER[®] I.44PA et NANOMER[®] I.31PS).

Exemple 4:

25 Un mélange-maître LOTRYL[®] 29MA03 / NANOMER[®] I31PS comportant un taux de charge organophile de 50% en poids est également réalisé selon la procédure décrite dans les exemples 1 à 3. Le taux de cendres mesuré est de 27,6% ce qui correspond à un taux de charge effectif en argile traitée de 42,4%.

Le cliché TEM obtenu est représenté par la figure 4 et permet de constater une bonne
30 exfoliation de l'argile ainsi qu'une distribution homogène de la charge.

Exemples 5 et 6:

Deux autres mélanges-maîtres ont été préparés par introduction de 50% en poids d'argile NANOMER[®] I44PA selon la même procédure que dans le cas des exemples 1 à 4, respectivement avec le LOTRYL[®] 9MA02 et le LOTRYL[®] 28MA07. Les taux de cendres mesurés respectifs sont de 30,3% et de 30,2% ce qui correspond à des taux de charge effectifs en argile traitée de respectivement 47,5% et 47,3%.

L'étude des clichés TEM représentés respectivement par les figures 5 et 6, montre une bonne intercalation, et une exfoliation de l'argile au sein du mélange-maître sur base LOTRYL[®] meilleure que dans un mélange-maître du commerce sur base polyéthylène de type NANOMER[®] C.30PE (figure 7). Les diffractogrammes RX montrent un accroissement de la distance inter-feuillet de 25.2Å pour la NANOMER[®] I.44PA à respectivement 36.73Å et 45Å pour les mélanges-maîtres sur base LOTRYL[®] alors que le diffractogramme RX correspondant au mélange-maître sur base LDPE ne présente qu'un signal à 22-24Å ceci démontre bien une intercalation par le polymère entre les feuillets d'argiles plus importante dans le cas du LOTRYL[®].

Exemples 7, 8 et exemple comparatif 9:

Les matériaux chargés correspondant aux exemples 7 à 9 sont préparés respectivement par incorporation de 12% en poids des mélanges-maîtres des exemples 5 et 6, ou d'un mélange-maître sur base polyéthylène (NANOMER[®] C.30PE), dans un LACQTENE[®] 2040ML55 (PEHD). Cette incorporation est réalisée par le biais d'une extrudeuse bi-vis de type HAAKE 16 à une température de 200°C (température matière variant de 210 à 235°C), une vitesse de rotation de la vis de 120 rpm et un débit matière de 500 g/h. Le PEHD ainsi que les différents mélanges-maîtres sont introduits en une seule alimentation sous la forme d'un mélange à sec (dry-blend).

Les figures 8 à 10 représentant les clichés TEM à grossissement moyen (50 000 fois) des différents matériaux sur base PEHD (correspondant respectivement aux exemples 7 et 8, et à l'exemple comparatif 9) permettent de rendre compte d'un état de dispersion des charges (désagrégation des amas d'argile) sensiblement plus fin dans les deux premiers cas (usage des mélanges maître sur base LOTRYL[®]).

Le cliché TEM avec un grossissement plus important (140 000 fois) de l'exemple 8, représenté par la figure 11 ainsi que les résultats d'analyse RX (distance inter-feuillet de l'ordre de 40Å) démontre clairement l'obtention d'un nanocomposite avec intercalation de la matrice polymère au sein de l'espace interlamellaire. Dans le cas du mélange maître à base de PEHD l'analyse des diffractogrammes RX du composite de l'exemple 9 montre un très faible élargissement de la distance interlamellaire (26.3Å) comparativement au mélange maître NANOMER[®] C.30PE (24Å) traduisant la faible intercalation par la matrice PE.

Exemple comparatif 10:

L'introduction directe de 6 % d'argile organophile NANOMER[®] I44PA dans le même PEHD, référence LACQTENE[®] 2040ML55, dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans les exemples 6 à 8, conduit à un produit dans lequel il n'y a pas d'intercalation de l'argile comme le montre les clichés TEM des figures 12 et 13 (grossissement 140 000 X). Cette absence d'intercalation est également confirmée par l'analyse des diffractogrammes RX du matériau composite de l'exemple comparatif 10 et de l'argile NANOMER[®] I44PA pure. La différence de distance entre feuillets d'argile pour chacun des deux composés n'est pas significative : 25.2 Å pour la NANOMER[®] I44PA et 26.6 Å pour l'exemple 10.

Exemples comparatifs 11, 12 et 13:

L'exemple comparatif 11 correspond au PEHD seul (LACQTENE[®] 2040ML55) et les exemples comparatifs 12 et 13 au mélange respectif de 6% en poids de LOTRYL[®] 9MA02 et de LOTRYL[®] 28MA07 dans ce même PEHD. Ces trois produits sont également extrudés dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans les exemples 7 à 10.

25

Afin d'évaluer les propriétés barrières des composés de l'exemple 7 et des exemples comparatifs 11 et 12, des tests ont été réalisés sur des films de 150 µm d'épaisseur préparés par compression, afin de déterminer la perméabilité aux gaz H₂O, O₂ et CO₂. Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-après. On remarquera que l'ajout d'une faible quantité de LOTRYL (PE amorphe) entraîne une augmentation de la perméabilité (ex.12

30

comparativement à ex.11). Le gain en perméabilité est ramené à l'échantillon de référence correspondant : ex.11 pour ex.10 et ex.12 pour ex.7. On note une augmentation significative de l'imperméabilité (gain de 1/3) dans le cas où l'argile est introduite sous la forme d'un mélange maître sur base LOTRYL[®]. La meilleure dispersion des charges au sein du matériau obtenue par l'utilisation du mélange maître LOTRYL[®] conduit à de meilleurs résultats en terme d'imperméabilité.

Tableau 1

	Ex. comp 11	Ex. comp 12	Ex. comp 10	Ex.7
LACQTENE 2040ML55	100	94	94	88
MM Ex.5				12
NANOMER [®] I44PA			6	
LOTRYL [®] 9MA02		6		
Stabilisant (ppm)	1500	1500	1500	1500
Flux H ₂ O g.150 µm/m ² .24h	1.5	2.0	1.2	1.3
Baisse de perméabilité (par rapport à)	-	-	-20% (ex.11)	-35% (ex.12) -13% (ex.11)
Flux O ₂ cc.150 µm/ m ² .24h.atm.	390	397	325	287
Baisse de perméabilité (par rapport à)	-	-	-17% (ex.11)	-28% (ex.12) -26% (ex.11)
Flux CO ₂ cc.150 µm/ m ² .24h.atm	1468	1655	1175	1127
Baisse de perméabilité (par rapport à)	-	-	-20% (ex.11)	-32% (ex.12) -23% (ex.11)

REVENDICATIONS

1. Compositions de polymères thermoplastiques sous forme de mélanges-maîtres,
5 comprenant une matrice constituée d'un copolymère oléfinique obtenu à partir de monomères oléfiniques, et d'au moins un monomère de (méth)acrylate d'alkyle, dans laquelle sont dispersées des charges organophiles exfoliables de type lamellaire telles que des silicates, caractérisées en ce que les charges après dispersion complète sont de taille nanométrique et que leur teneur est d'au moins 20% en poids par rapport à la composition.
- 10
2. Compositions de polymères thermoplastiques selon la revendication 1, caractérisées en ce que le copolymère oléfinique comprend:
60 à 98 % en poids de comonomère oléfinique,
2 à 40 % en poids de comonomère de (méth)acrylate d'alkyle.
- 15
3. Compositions selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisées en ce que le comonomère oléfinique est un homopolymère ou copolymère de l'éthylène ou d'une alpha-oléfine ayant avantageusement de 3 à 30 atomes de carbones.
- 20
4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le comonomère de (méth)acrylate d'alkyle est l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle ou l'acrylate de 2-éthyl-hexyle.
5. Compositions selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce que la
25 charge organophile est choisie parmi les argiles du type smectite, comme les montmorillonites, les nontronites, les beidelites, les hectorites et les bentonites, traitées par un agent de gonflement.
6. Utilisation des compositions selon l'une des revendications précédentes, pour
30 l'obtention de résines thermoplastiques oléfiniques chargées, dites nanocomposites, notamment du type polyéthylène, par mélange du mélange-maître par extrusion avec lesdites résines thermoplastiques.

7. Utilisation des compositions selon la revendication 6, caractérisée en ce que la résine thermoplastique est un polyéthylène choisi dans le groupe comprenant le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène linéaire basse densité, le
5 polyéthylène très basse densité et le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène.

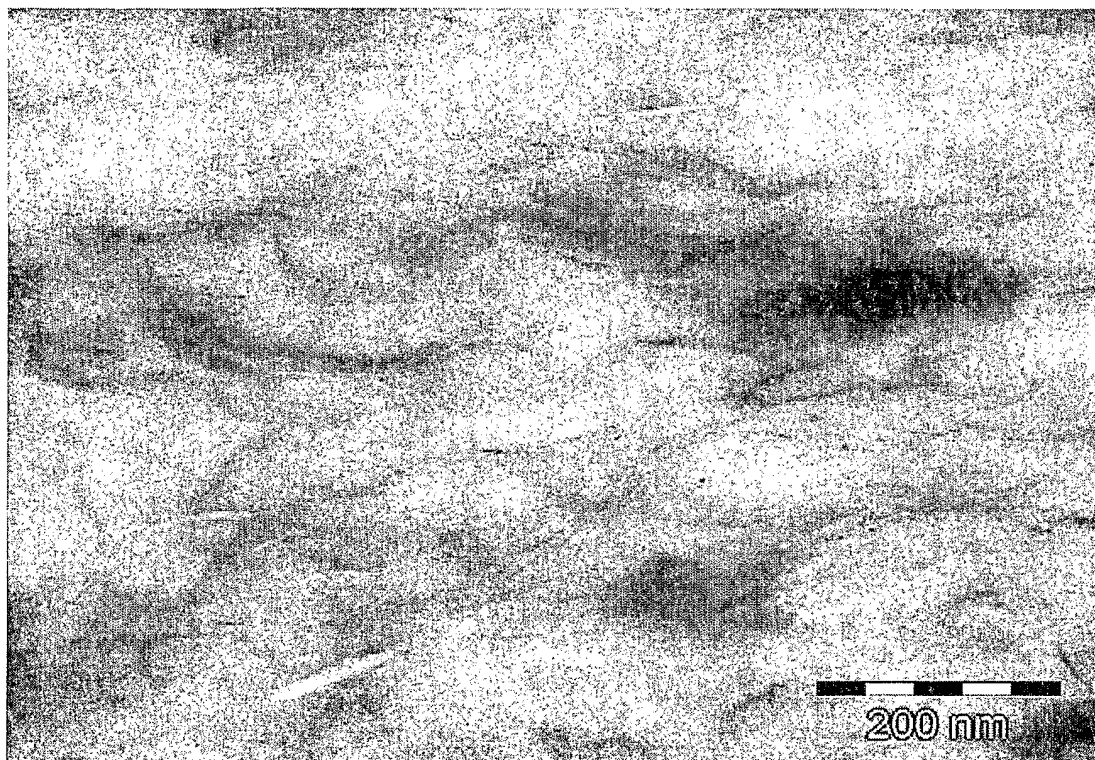


Figure 1

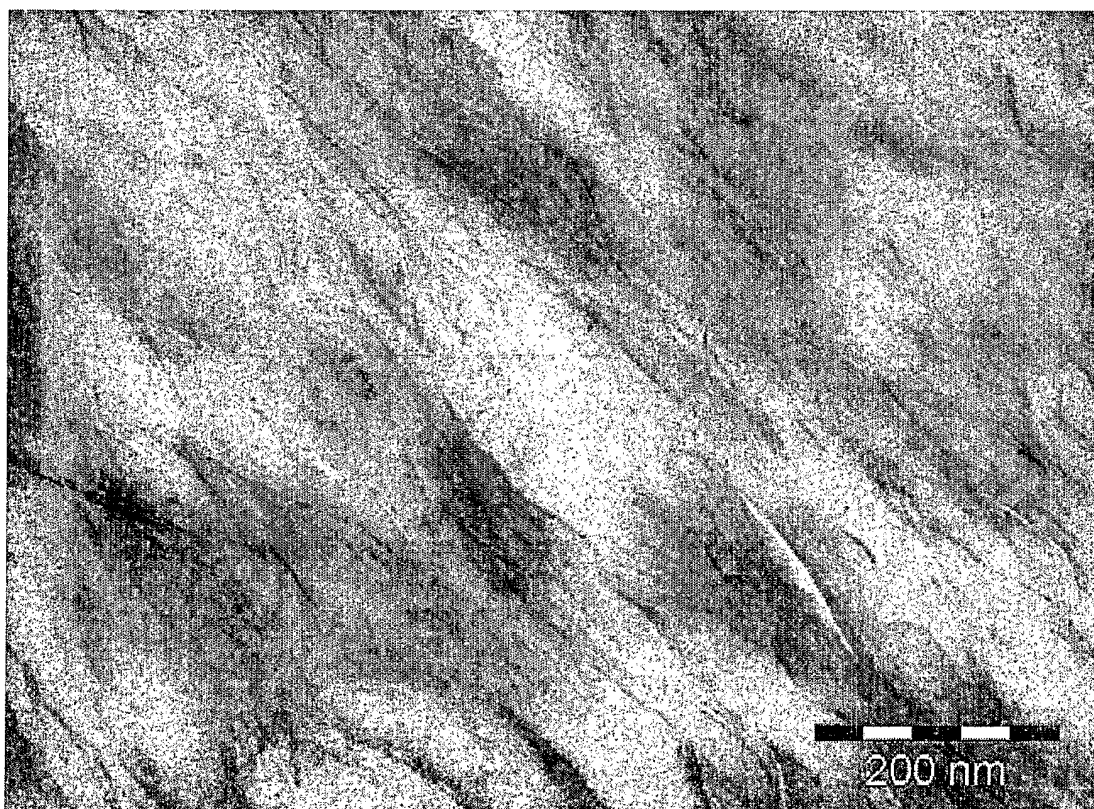


Figure 2

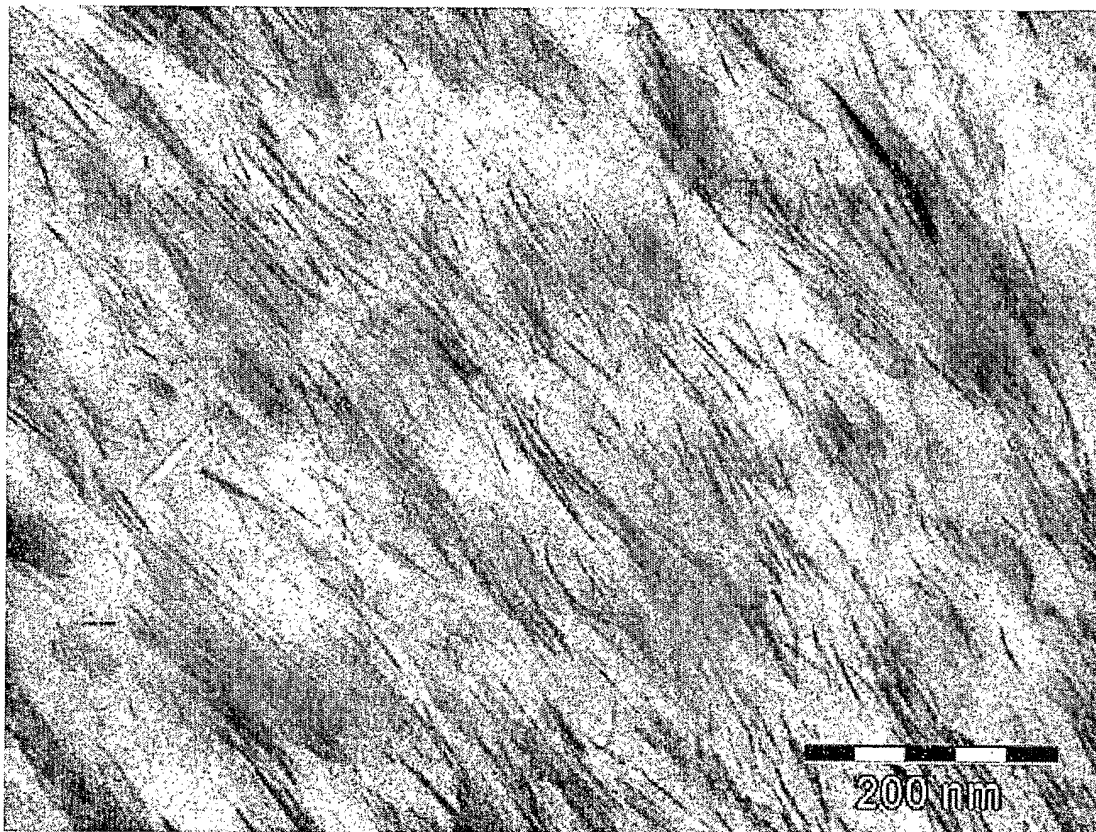


Figure 3

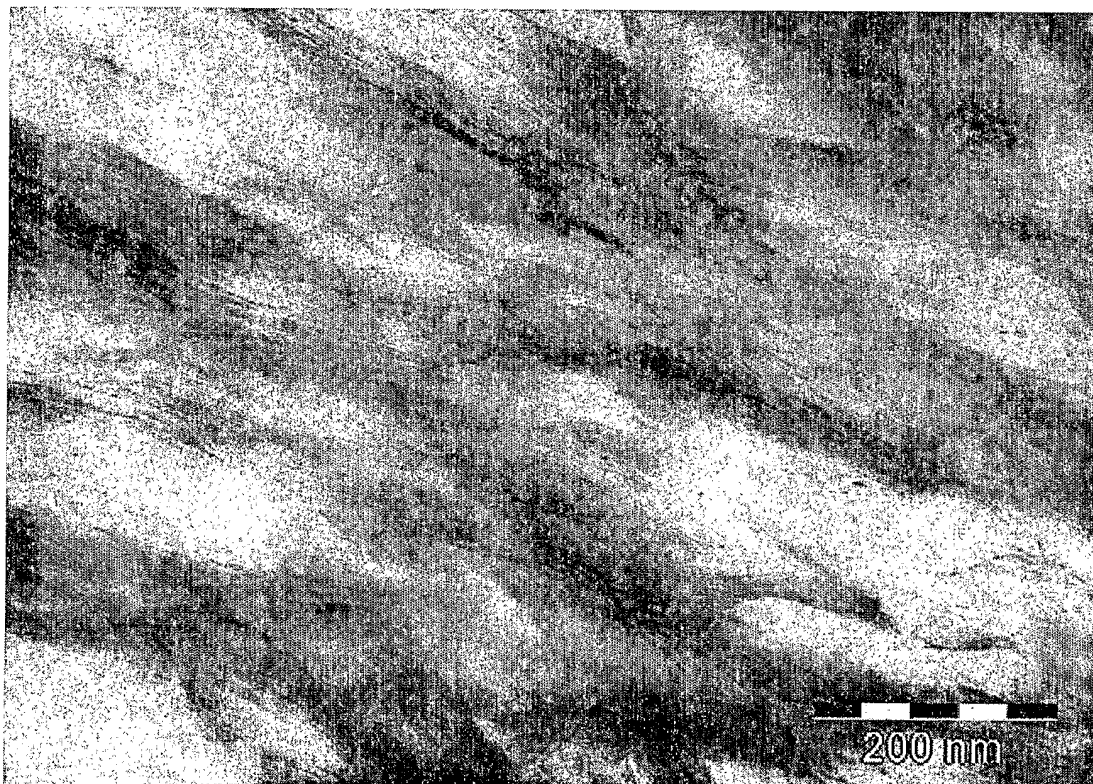


Figure 4

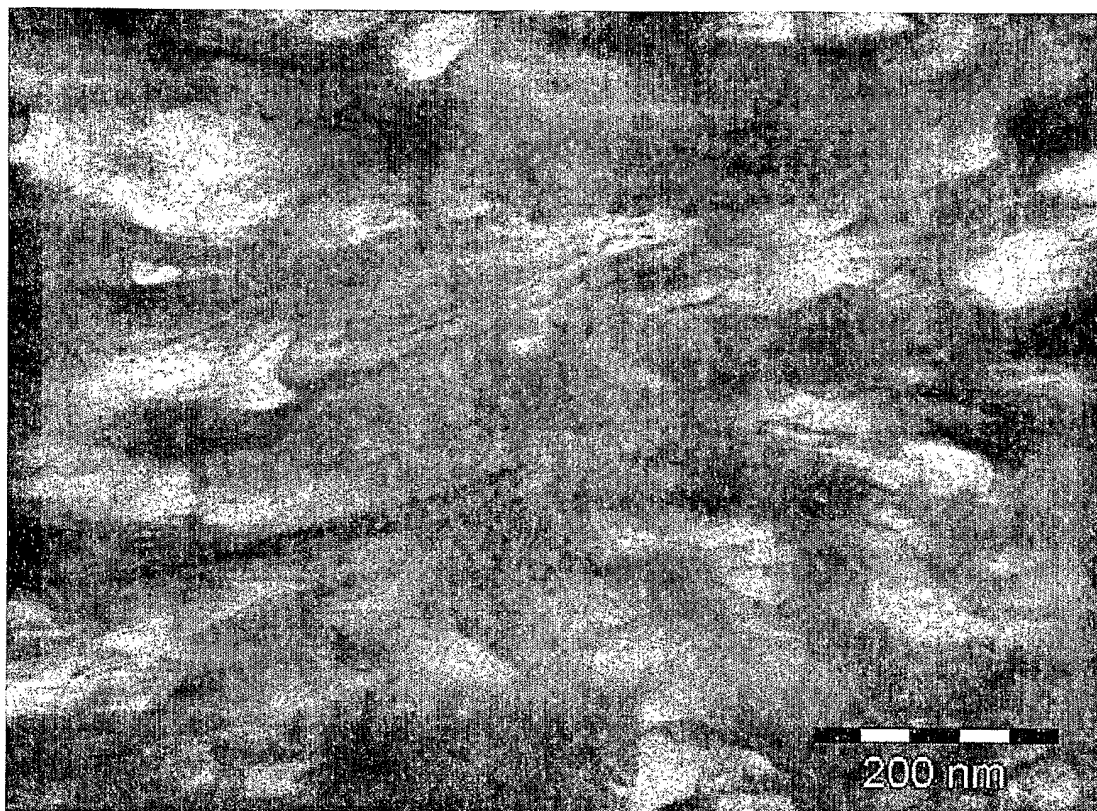


Figure 5

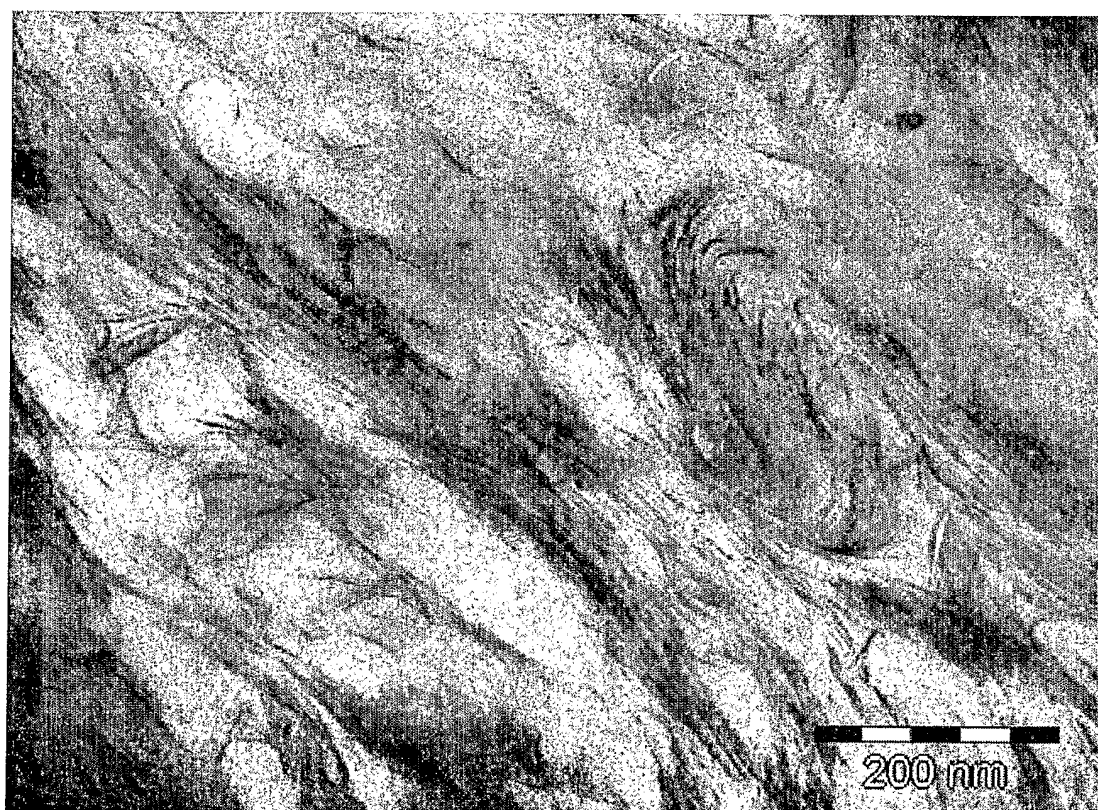


Figure 6

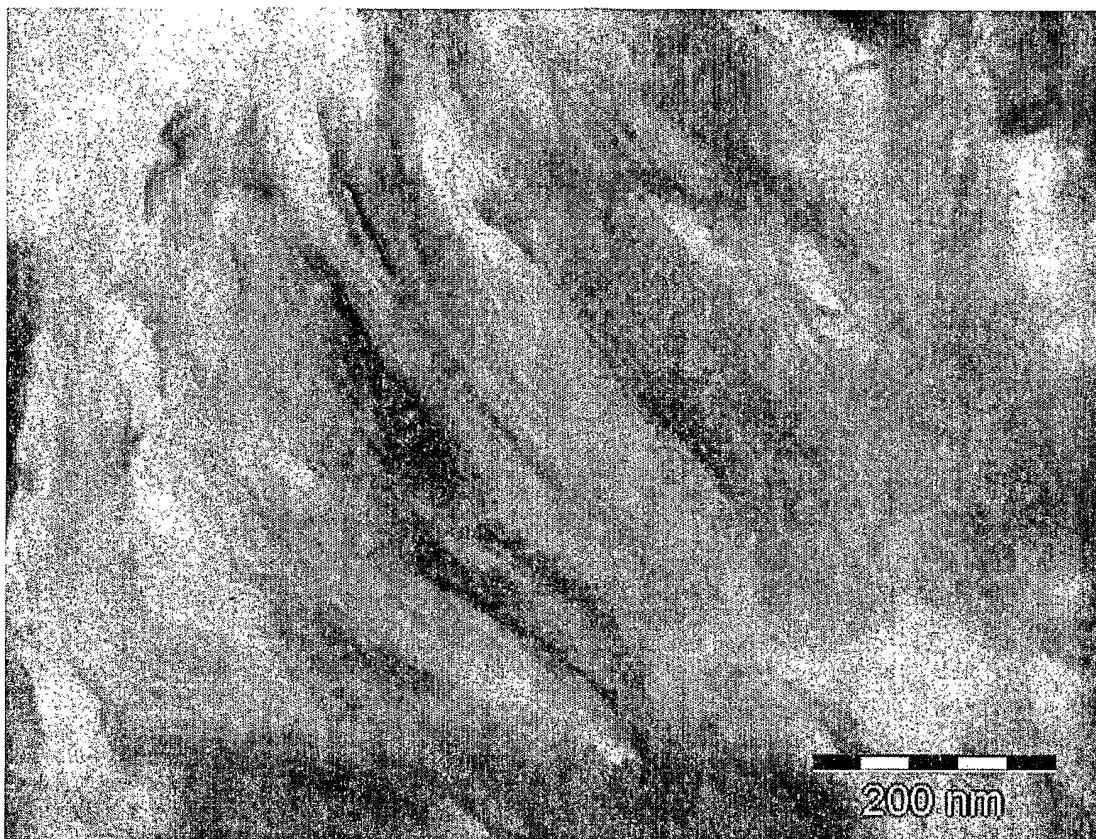


Figure 7

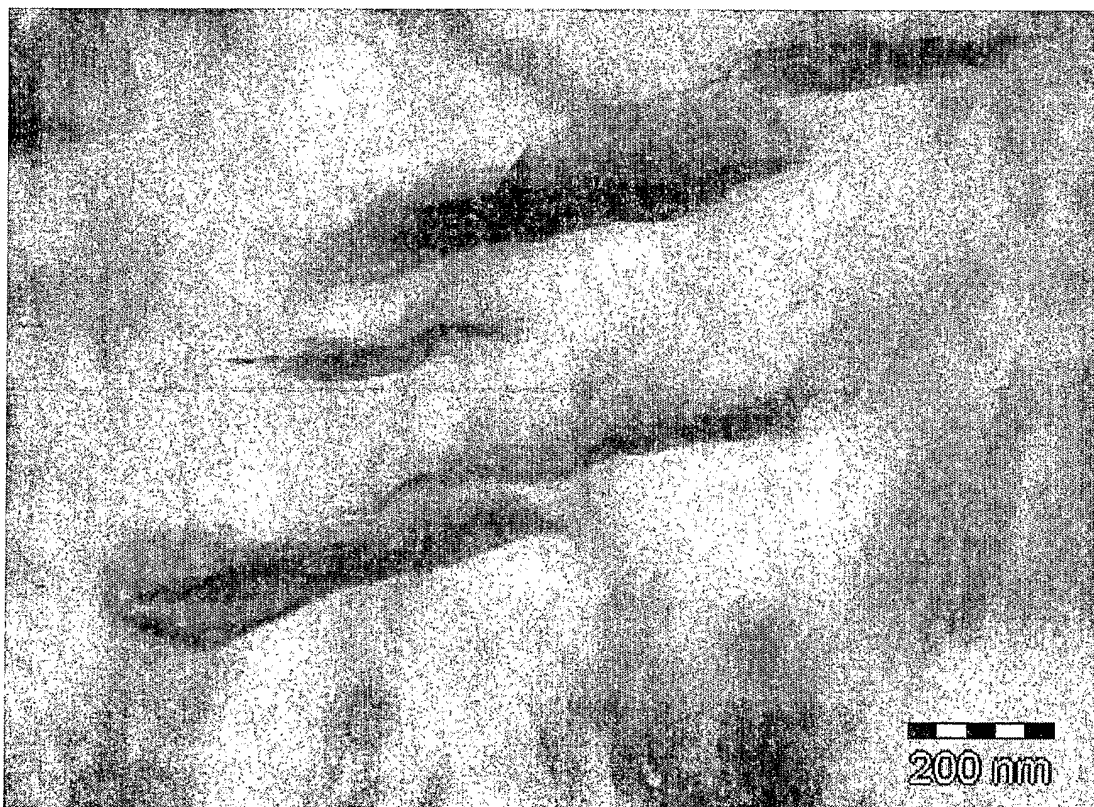


Figure 8

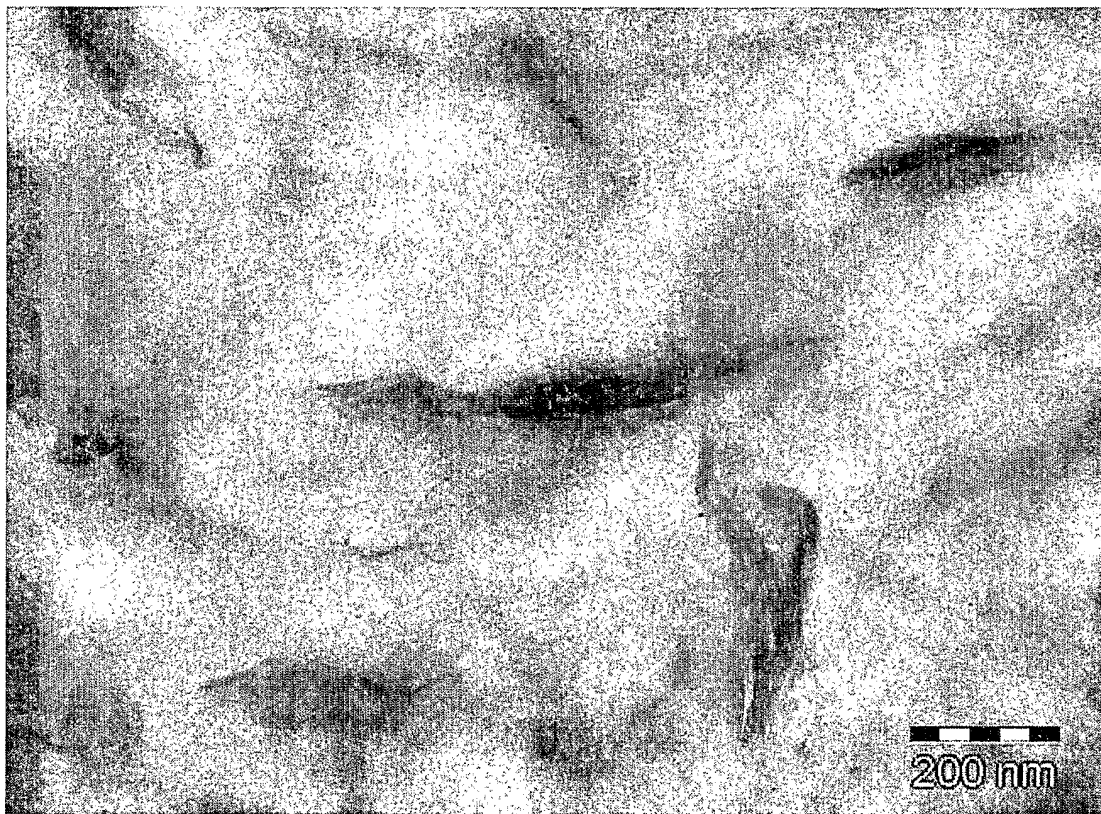


Figure 9



Figure 10

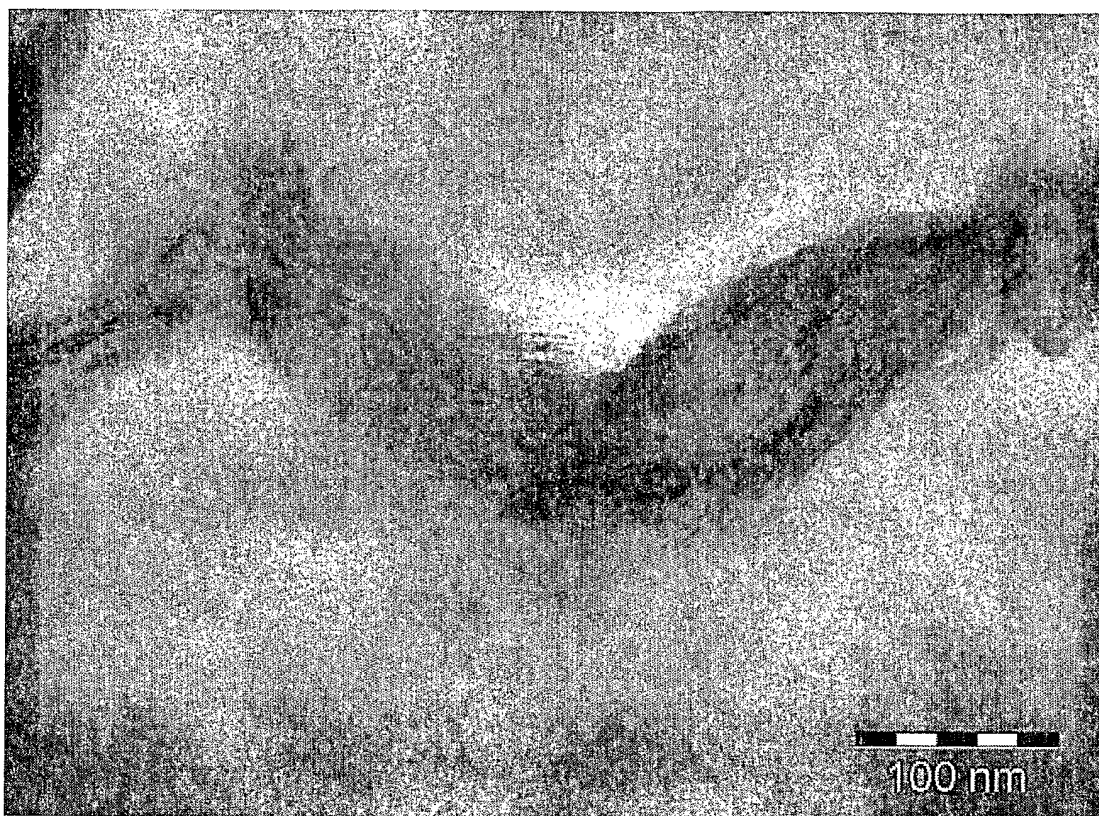


Figure 11

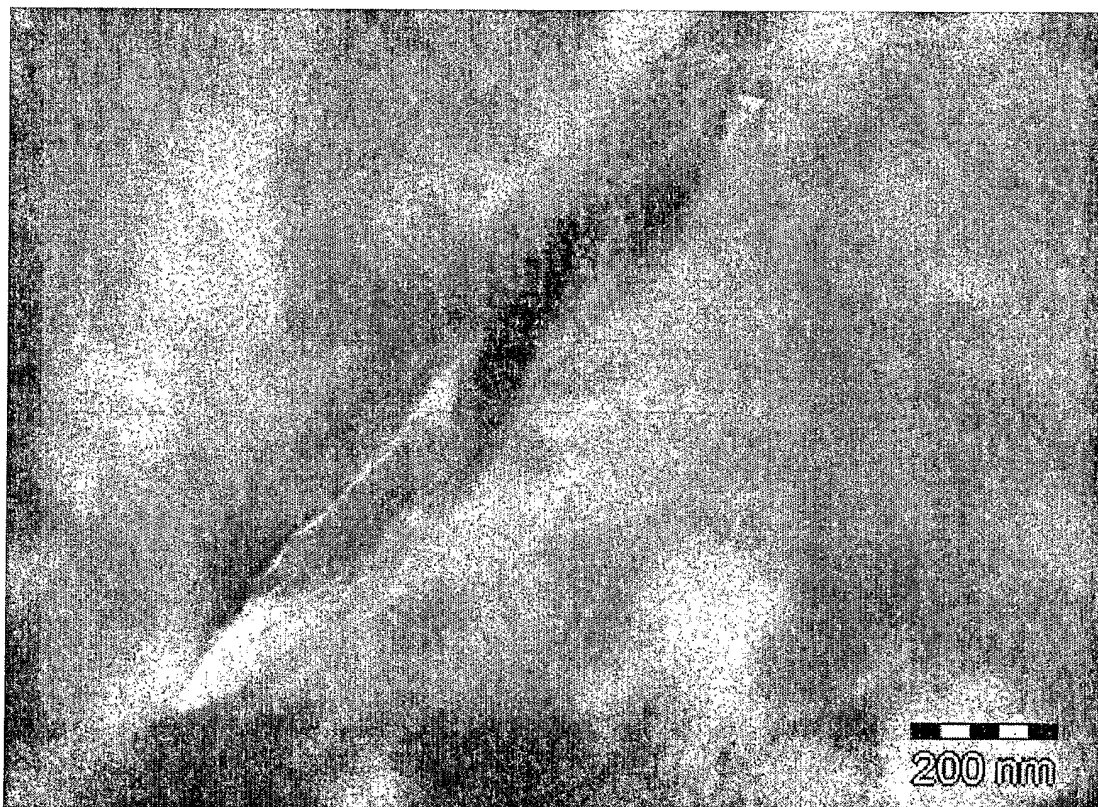


Figure 12

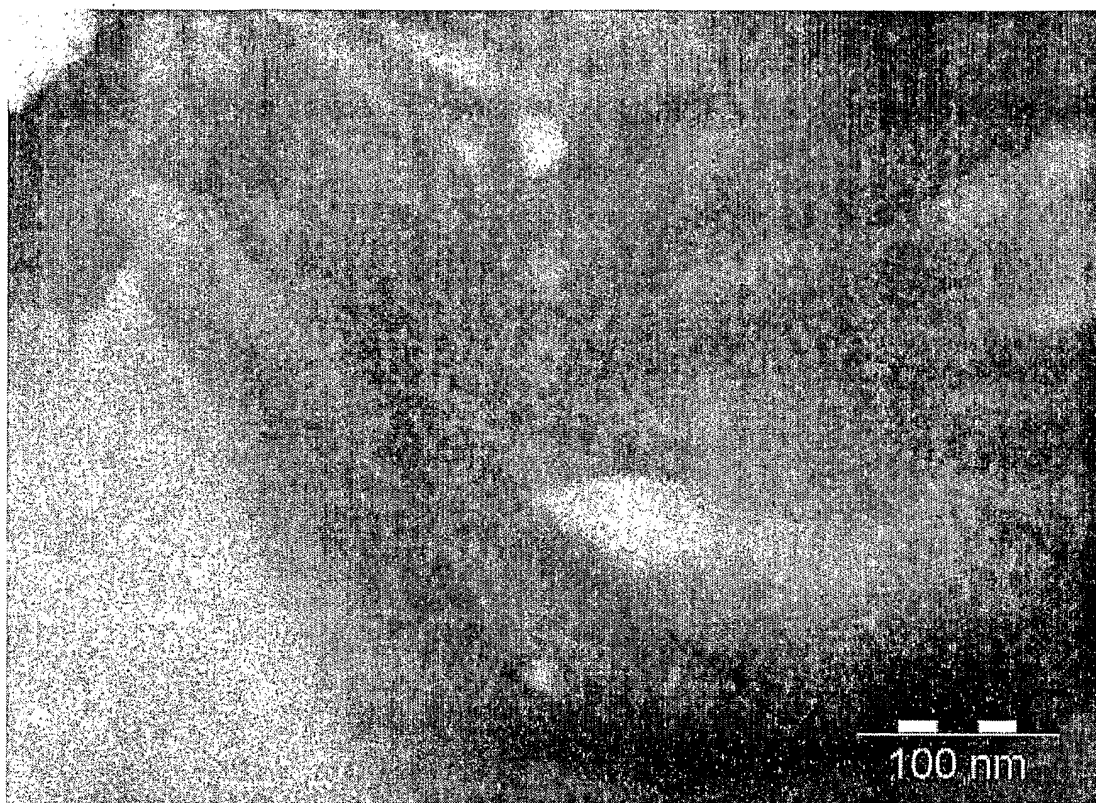


Figure 13