

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 478 655

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 05583**

-
- (54) Composition binaire de polycarbonate et de copolymère séquencé styrène-butadiène-caprolactone.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 L 69/00.
- (22) Date de dépôt..... 20 mars 1981.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 20 mars 1980, n° 132.190.
-
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.
-
- (71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.
- (72) Invention de : Ping Yuan Liu.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Alain Catherine, Getsco,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.
-

La présente invention concerne des compositions de polycarbonate aromatique de masse molaire élevée, translucides, ayant une résistance aux chocs après vieillissement et une résistance aux chocs à basse température améliorées.

Il est bien connu que les résines de polycarbonate aromatique de masse molaire élevée ont une résistance aux chocs élevée en-dessous d'une épaisseur critique comprise entre environ 12,7 mm et 6,35 mm. Au-dessus de cette épaisseur moyenne, la résistance aux chocs de ces résines de polycarbonate est faible. Il est également connu que la résistance aux chocs de ces résines de polycarbonate diminue rapidement lorsque la température tombe en-dessous d'environ -5°C aussi bien qu'après vieillissement à des températures élevées au-dessus d'environ 100°C. Ces caractéristiques limitent les domaines d'application de ces résines. Ainsi, des polycarbonates non modifiés ne conviennent pas pour les utilisations à basse ou haute températures, en particulier lorsqu'on exige une bonne résistance aux chocs. Par conséquent, il est souhaitable d'améliorer la résistance aux chocs des résines de polycarbonate, à la fois aux températures basses et élevées aussi bien que leur résistance aux chocs après vieillissement et ainsi, accroître les domaines d'application de ces résines. Afin d'encore accroître les domaines d'application de ces résines, il est également souhaitable qu'elles soient translucides.

Les demandes de brevets français n° 80 18518, 80 18517, 80 18516, et 80 18515 décrivent des compositions de polycarbonate ayant une résistance aux chocs améliorée à la fois aux basses et hautes températures ainsi qu'une résistance aux chocs après vieillissement améliorée. Cependant, toutes ces compositions sont opaques.

On a maintenant trouvé que certaines compositions binaires comprenant un polycarbonate aromatique, thermoplastique, de masse molaire élevée et un copolymère séquencé styrène-butadiène-caprolactone non seulement présentent une résistance aux chocs améliorée à la fois aux basses et hautes températures comparées aux résines de polycarbonate non modifiées mais également que ces compositions binaires sont translucides.

Les polycarbonates aromatiques, thermoplastiques, de masse molaire élevée que l'on peut utiliser dans la présente invention sont des homopolycarbonates et co-polycarbonates et leurs mélanges qui ont des masses molaires moyennes d'environ 8.000 5 à plus de 200.000, de préférence, d'environ 20.000 à 80.000 et un indice limite de viscosité d'environ 0,40 à 1,0 dl/g mesuré dans du chlorure de méthylène à 25°C. Ces polycarbonates dérivent classiquement de diphénols tels que par exemple, le bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane (également appelé bisphénol-A 10 ou BPA), le bis(hydroxy-4 phényl) méthane, le bis(hydroxy-4 méthyl-3 phényl)-2,2 propane, le bis(hydroxy-4 phényl)-4,4 heptane, le(tétrachloro-3,5,3',5'dihydroxy-4,4' phényl)-2,2 propane, le (tétrabromo-3,5,3',5' dihydroxy-4,4' diphenyl)-2,2 propane et le (dichloro-3,3' dihydroxy-4,4' diphenyl) méthane. 15 On pourra trouver d'autres diphénols convenant pour la préparation des polycarbonates de la présente invention dans les brevets des Etats Unis n° 2 999 835 ; 3.028.365 ; 3 334.154 ; et 4 131.575.

On peut fabriquer les polycarbonates aromatiques de l'invention par tous procédés connus tels que par exemple, la polymérisation interfaciale dans laquelle on fait réagir un diphénol avec un précurseur de carbonate, tel que du phosgène, en présence d'un milieu organique convenable tel que du chlorure de méthylène. Ces procédés sont également décrits dans les 25 brevets des Etats-Unis mentionnés ci-dessus, ainsi que dans les brevets des Etats-Unis n° 4.018.750 et 4.123.436. On peut également utiliser des procédés de transestérification pour préparer ces résines tels que ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 3.153.008, ainsi que d'autres procédés connus 30 dans la technique.

En outre, les polycarbonates aromatiques de la présente invention peuvent comprendre les dérivés polymériques d'un diphénol, d'un acide dicarboxylique et d'acide carbonique tels que ceux décrits dans le brevet des Etats Unis n° 3.169.131.

35 Il est également possible d'utiliser deux ou plusieurs diphénols différents ou un copolymère d'un diphénol avec un glycol ou avec un polyester à terminaisons hydroxy ou acide,

ou avec un acide dibasique dans le cas où l'on souhaite la préparation du polycarbonate aromatique utilisé dans l'invention un copolymère de carbonate ou un interpolymerie plutôt qu'un homopolymère. En outre, on peut l'utiliser pour 5 obtenir le polycarbonate aromatique des mélanges de l'un quelconque des matériaux ci-dessus.

On peut également utiliser des polycarbonates ramifiés tels que ceux décrits dans le brevet des Etats Unis n° 4 001.184 ainsi que des mélanges d'un polycarbonate linéaire et d'un 10 polycarbonate ramifié pour réaliser le polycarbonate aromatique de l'invention.

Les copolymères séquencés styrène-butadiène-caprolactone (S/B/C) de la présente invention sont disponibles dans le commerce ou on peut les préparer par des procédés connus tels 15 que ceux décrits par E. Clark et C.W. Childers. J. Apply. Poly. Sci. vol. 22; p. 1081 (1978) et par H.L. Hsieh, J. Apply. Poly. Sci. vol. 22, p.1119 (1979) .

Le rapport pondéral de styrène-butadiène-caprolactone dans ces copolymères séquencés S/B/C peut varier d'environ 15-25 : 20 45-55 : 25-35. On a trouvé, cependant, que lorsque le butadiène contenu dans ces copolymères séquencés S/B/C est inférieur à environ 30% en poids, on obtient des produits translucides lorsque l'on mélange ces copolymères séquencés avec des polycarbonates aromatiques. En outre, ces polycarbonates translucides présentent également une résistance aux chocs améliorée 25 lorsqu'ils ne sont pas soumis à un vieillissement thermique. Dans les buts de la présente invention, par conséquent, le rapport molaire de styrène-butadiène-caprolactone dans ces copolymères séquencés sera compris entre environ 56-65 : 26-30 : 30 18-20.

La quantité de copolymère séquencé S/B/C que l'on peut utiliser dans les compositions binaires de la présente invention peut aller d'environ 0,5 à 4,0, de préférence 1,0 à 3,0 parties en poids pour cent parties de polycarbonate aromatique.

35 Fait également partie, dans la présente invention, le fait d'inclure dans la composition binaire, des additifs classiques dans les buts de renforcement, coloration ou stabilisation de

la composition, et ce, en quantités classiques.

On prépare les compositions de l'invention par mélange mécanique, par des procédés classiques, du polycarbonate aromatique de masse molaire élevée avec le copolymère séquencé S/B/C.

5 Dans les exemples ci-dessous, toutes les parties ou pourcentages, sauf indication contraire, sont indiqués en poids.

EXEMPLE 1.

On a mélangé à 4 parties d'un copolymère séquencé styrène-butadiène-caprolactone (S/B/C) ayant un rapport molaire de 10 56/26/18,96 parties d'un polycarbonate aromatique dérivé du bis(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane et ayant un indice limite de viscosité compris entre 0,46 et 0,49 dl/g déterminé dans du chlorure de méthylène à 25°C. On a mélangé les ingrédients par mélange mécanique dans un mélangeur de laboratoire et on a 15 fourni le mélange résultant à une extrudeuse qui fonctionnait à environ 265°C. On a réduit l'extrudat résultant en pastilles et on a moulé les pastilles par injection à environ 290-310°C en éprouvettes translucides d'environ 127 mm x 12,7 mm x 6,35 mm et 127 mm x 12,7 mm x 3,17 mm, les dernières dimensions correspondant aux épaisseurs des éprouvettes. On a mesuré la résistance aux chocs de ces éprouvettes selon l'essai ASTM D256 (Izod sur éprouvettes entaillées), les résultats sont indiqués dans le tableau I. On a obtenu les températures de transition ductile fragile (D/F) (la température la plus élevée 25 à laquelle un échantillon commence à présenter un mode fragile de rupture plutôt qu'un mode ductile de rupture), selon les procédés ASTM D256 et les résultats sont indiqués également dans le tableau I. On a obtenu des résultats concernant la transparence indiqués dans le Tableau I au moyen d'un colorimètre Gardner. L'éprouvette indiquée en témoin a été obtenue à partir d'une résine de polycarbonate ayant un indice limite de viscosité d'environ 0,46-0,49 dl/g et qui a été préparée sans le copolymère séquencé S/B/C.

EXAMPLE 2

On a répété l'exemple I, exactement, excepté que le rapport pondéral de S/B/C/ dans le copolymère séquencé était de 25/50/25, respectivement. Les résultats des essais sont indiqués dans le Tableau I.

A partir du Tableau I, on peut voir que lorsque le niveau de butadiène dans le copolymère séquencé S/B/C dépassait 30% en poids (exemple 2), l'échantillon obtenu n'était pas transparent ; c'est-à-dire qu'il était opaque. Bien que la résistance aux chocs de l'échantillon translucide (exemple 1) n'est pas aussi bonne que pour l'échantillon opaque (exemple 2) après vieillissement thermique à 125°C, elle est pratiquement aussi bonne que pour le témoin. Cependant, la résistance aux chocs de l'échantillon translucide (exemple 1) est pratiquement égale à celle de l'échantillon opaque (exemple 2) avant vieillissement thermique.

TABLEAU I

| Composition de | TRANSPARENCE 3,17 mm, % | Résistance aux chocs 10^{-3} kg.m/mm | | | | D/F $^{\circ}$ C 3,17 mm non vieillie |
|----------------|----------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| | | ÉPAISSEUR 6,34 mm non vieillie | ÉPAISSEUR 3,17 mm non vieillie | 3,17 mm vieillie à 24 heures | 3,17 mm vieillie à 48 heures | |
| Exemple 1 | 12,0 | 67,5 | 83,3 | 15,2 | x | x |
| Exemple 2 | 0 | 66,4 | 83,3 | 69,1 ¹ | 65,3 ¹ | -25/-29 *** |
| TEMOIN | 89,6 | 8,71 | 80,5 | 7,1 ² | x | > -5 |

1 Eprouvettes rompues avec 100% de ductilité

2 Eprouvettes rompues avec 0% de ductilité

x Essai non effectué

** Passage du mode ductile de rupture au mode fragile de rupture noté sur
l'intervalle indiqué.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition binaire de polycarbonate caractérisée en ce qu'elle comprend en mélange, un polycarbonate aromatique de masse molaire élevée et une quantité mineure d'un copolymère séquencé styrène-butadiène-caprolactone, le rapport pondéral de styrène-butadiène-caprolactone dans ce copolymère séquencé étant compris entre environ 15-25 : 45-55 : 25-35.
- 5 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère séquencé styrène-butadiène-caprolactone est présent en une quantité d'environ 0,5 à 4 parties en poids pour 100 parties du polycarbonate aromatique.
- 10 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que copolymère séquencé est présent en quantité d'environ 1 à 3 parties en poids.
- 15 4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polycarbonate aromatique dérive du bis (hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.
- 20 5 - Composition binaire de polycarbonate, translucide, caractérisée en ce qu'elle comprend en mélange un polycarbonate aromatique de masse molaire élevée et un copolymère séquencé de styrène-butadiène-caprolactone en une quantité d'environ 0,5 à 4 parties en poids pour 100 parties du polycarbonate aromatique, le rapport pondéral de styrène-butadiène-caprolactone dans ce copolymère séquencé étant d'environ 25 56-65 : 26-30 : 18-20.
- 25 6 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le copolymère séquencé est présent en une quantité d'environ 1,0 à 3,0 parties en poids.
- 30 7 - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polycarbonate aromatique dérive du bis(hydroxy-4 phénil)-2,2 propane.