



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006353A3

NUMERO DE DEPOT : 09101135

Classif. Internat. : C08L

Date de délivrance le : 02 Aout 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès verbal dressé le 13 Décembre 1991 à 11H05 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS A BASE DE POLYSULFURE DE PHENYLENE DE RESISTANCE AU CHOC AMELIOREE ET PROCEDE POUR LES PREPARER.

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

Bruxelles, le 02 Aout 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

A. GROOTJANS
Secrétaire d'Administration

Compositions à base de polysulfure de phénylène
de résistance au choc améliorée et procédé pour les préparer

La présente invention concerne des compositions à base de polysulfure de phénylène de résistance au choc améliorée. Elle concerne plus précisément des compositions contenant un polysulfure de phénylène et un produit résultant de la réticulation
5 d'un élastomère oléfinique contenant des groupes époxy. Elle concerne aussi un procédé pour préparer ces compositions.

Le poly(sulfure de phénylène)(dénommé ci-après brièvement PPS) présente une excellente stabilité thermique et une très bonne résistance chimique qui en font un matériau de choix pour
10 le moulage de pièces utilisables notamment dans des applications électriques et électroniques et dans l'industrie automobile.

Le PPS présente toutefois l'inconvénient de posséder une faible résistance au choc et donc d'être cassant.

On a déjà tenté de remédier à cet inconvénient en incorporant dans le PPS des copolymères élastomériques dérivés d'oléfines et d'esters glycidyliques d'acides carboxyliques alpha-beta insaturés (demande de brevet japonais publiée sous le numéro 58-154757(1983)(TORAY INDUSTRIES)). La réactivité insuffisante des chaînes moléculaires du PPS vis-à-vis du copolymère élastomérique a toutefois comme conséquence que la cohésion inter-
15 faciale entre la phase élastomérique dispersée et la phase continue contenant le PPS est médiocre et que l'amélioration de la résistance au choc du PPS reste insuffisante. On a dès lors tenté d'augmenter l'affinité chimique du PPS vis-à-vis du copolymère élastomérique en soumettant préalablement le PPS à un
20 traitement au moyen d'acide et/ou d'eau chaude (brevet US-A-4 889 893 (TORAY INDUSTRIES)). La morphologie et l'ouvrabilité des compositions obtenues n'est toutefois pas satisfaisante.

30 La demande de brevet FR-A-2 617 176 (SOCIETE CHIMIQUE DES

CHARBONNAGES) décrit des compositions contenant un matériau qui peut être un polysulfure d'arylène et qui est renforcé au choc par addition d'un copolymère comprenant des motifs dérivés de l'éthylène, des motifs dérivés d'au moins un ester aliphatique d'un acide carboxylique α, β -insaturé et des motifs dérivés de l'anhydride maléique. Les compositions peuvent aussi contenir un agent chimique capable de réticuler le copolymère, incorporé au moment du malaxage des autres constituants de la composition. La morphologie des compositions obtenues n'est pas satisfaisante non plus.

On a aussi proposé d'améliorer la cohésion entre la phase continue contenant le PPS et la phase dispersée contenant l'élastomère en malaxant préalablement le PPS en fondu avec un isocyanate polyfonctionnel (4-4'-diphényl méthane diisocyanate (demande de brevet EP-A-0 406 553 (ASAHI KASEI))). La composition obtenue contient des liens thiouréthanes qui nuisent à sa stabilité.

Dans la demande de brevet EP-A-0360544 (UBE INDUSTRIES), on a décrit des compositions thermoplastiques comprenant du PPS et un copolymère vinylique contenant des groupes époxy et qui peuvent également contenir un copolymère du styrène modifié par des groupes anhydride d'acide carboxylique.

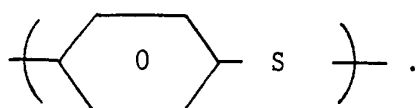
Les propriétés mécaniques et thermiques et l'ouvrabilité de ces compositions ne sont toutefois effectivement améliorées que lorsqu'elles contiennent en outre un polyphénylèneéther.

On a maintenant trouvé que la résistance au choc de compositions contenant du PPS peut être améliorée en y incorporant un élastomère réticulé particulier, par une méthode particulière qui permet de le disperser de manière homogène dans la matrice de PPS, sans nuire aux autres propriétés de ce dernier.

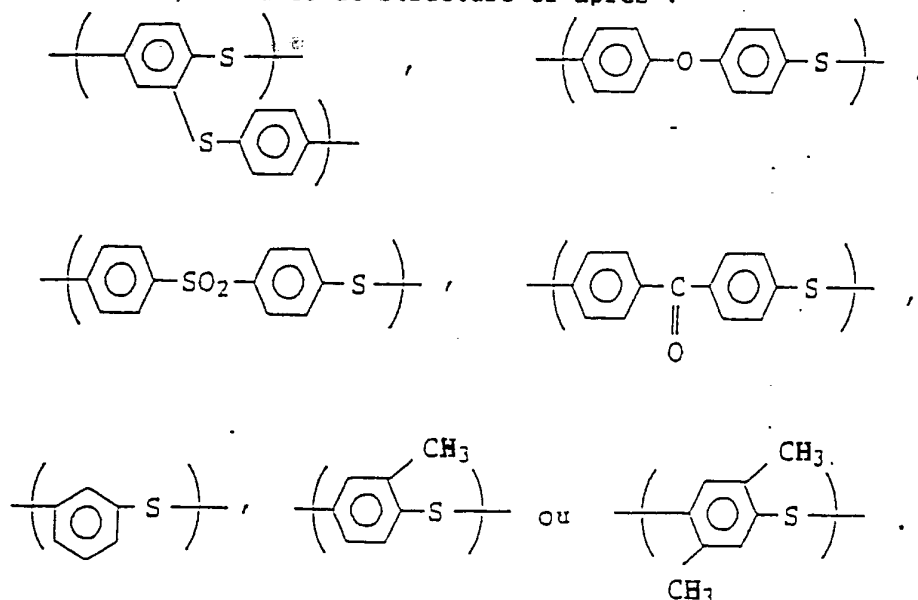
La présente invention concerne dès lors, à titre principal, des compositions à base de polysulfure de phénylène contenant essentiellement 60 à 99,5 % en poids de polysulfure de phénylène et 0,5 à 40 % en poids d'une combinaison (C) contenant un composé (C1) choisi parmi les élastomères oléfiniques comprenant des groupes époxy et un composé (C2) choisi parmi les agents de

réticulation contenant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes époxy du composé (C1), choisis parmi les groupes amino, hydroxyle, carboxyle et anhydride d'acide carboxylique.

- 5 Le polysulfure de phénylène (PPS) contenu dans les compositions selon l'invention est un polymère comprenant au moins 70 % molaires, de préférence au moins 90 % molaires d'unités récurrentes de p-sulfure de phénylène de formule



- 10 Les PPS contenant au moins 70 % molaires d'unités récurrentes de p-sulfure de phénylène confèrent aux compositions selon l'invention une stabilité thermique et une résistance chimique suffisantes. 30 % molaires ou moins des unités récurrentes contenues dans le PPS peuvent être choisies parmi celles présentant les formules de structure ci-après :



- 15 Les procédés de fabrication des PPS utilisables selon l'invention sont bien connus. Ils peuvent tous être utilisés. Un procédé comprend le chauffage d'un sulfure de métal alcalin, le plus souvent du sulfure de sodium hydraté, dans un solvant polaire pour en éliminer l'eau d'hydratation, suivi de l'addition
- 20 d'un composé aromatique dihalogéné, en particulier le p-dichloro-

benzène, et de la polymérisation à température plus élevée (voir par exemple brevet US-A-3 354 129 (PHILLIPS PETROLEUM)). Le poids moléculaire du PPS obtenu peut être augmenté de manière connue par post-traitement oxydatif conduisant à des produits ramifiés ou par addition d'agents connus d'augmentation du poids moléculaire (eau, esters, anhydrides, carboxylates et sulfonates de métaux alcalins...) au milieu de polycondensation, conduisant à des produits linéaires à haut poids moléculaire.

Le poids moléculaire du PPS utilisable selon l'invention peut varier dans de larges mesures. Il est généralement tel que l'indice de fluidité du PPS est compris entre 5 g/10 min et 10 000 g/10 min, de préférence entre 10 g/10 min et 500 g/10 min (déterminé selon la norme ASTM D 1238-74 T, à une température de 315°C, sous une charge de 5 kg).

Le PPS utilisable selon l'invention peut contenir des additifs conventionnels dans des quantités qui ne sont pas préjudiciables aux propriétés des compositions selon l'invention. A titre de pareils additifs, on peut citer notamment : les anti-oxydants et les stabilisants thermiques, tels que par exemple les phénols empêchés, les thioesters et les phosphites ; les agents anti-UV, tels que par exemple le résorcinol, le benzotriazole et la benzophénone ; les agents ignifugeants, tels que par exemple les sels d'antimoine, les chlorophosphates d'aryle et les paraffines chlorées ; les agents antistatiques, tels que par exemple le dodécylbenzènesulfonate et les polyalkylèneglycols ; les lubrifiants, tels que par exemple le graphite, le bisulfure de molybdène et les silicones ; les agents anti-corrosion, tels que par exemple les carbonates de métaux alcalins ; les pigments, tels que par exemple le dioxyde de titane et le sulfure de zinc ; les agents de mise en oeuvre, tels que par exemple les esters aromatiques de l'acide phosphorique et le microtalc ; les agents de contrôle du degré de réticulation, tels que par exemple les peroxydes ; les accélérateurs de réticulation, tels que par exemple les sels métalliques d'acide thiophosphinique ; les inhibiteurs de réticulation, tels que par exemple les dicarboxylates de dialkylétain ou l'aminotriazole ; etc.

On peut aussi ajouter au PPS de petites quantités d'autres polymères.

Le PPS utilisable selon l'invention peut aussi être traité, pour améliorer son affinité avec le composé (C1) défini plus
5 loin, par un acide, de l'eau chaude, et/ou un solvant organique. Des détails relatifs à ce traitement, connu de l'homme du métier, peuvent être trouvés dans le brevet US-A-4 889 893 (TORAY INDUSTRIES).

Les compositions selon l'invention sont obtenues en faisant
10 intervenir une combinaison (C) contenant un composé (C1) et un composé (C2).

Le composé (C1) utilisable dans les compositions selon l'invention est un élastomère oléfinique comprenant des groupes époxy. On entend désigner par "élastomère oléfinique comprenant
15 des groupes époxy" des copolymères élastomériques dérivés d'oléfines et de monomères contenant au moins un groupe époxy et au moins un radical éthyléniquement insaturé (comonomère (1)).

Les oléfines dont dérivent ces copolymères peuvent être des α -monooléfines ou des dioléfines contenant des doubles liaisons
20 conjuguées.

Des exemples spécifiques d' α -monooléfines sont l'éthylène, le propylène, le n-butène-1, l'isobutylène, etc. L'éthylène est préféré à titre d' α -monooléfine.

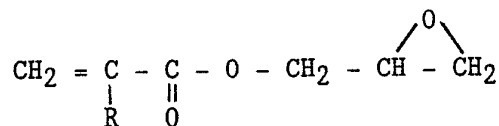
Des exemples spécifiques de dioléfines contenant des doubles
25 liaisons conjuguées sont le 1,3-butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le chloroprène, le 1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, etc.

Le 1,3-butadiène est préféré à titre de dioléfine contenant des doubles liaisons conjuguées.

30 L'utilisation de plusieurs oléfines différentes pour préparer le composé (C1) entre également dans le cadre de l'invention.

Les comonomères (1) dont dérivent les copolymères élastomériques (composé (C1)) peuvent être choisis parmi les esters
35 glycidyliques d'acides carboxyliques α,β -insaturés répondant à la

formule générale



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁₋₈.

Des exemples spécifiques d'esters glycidyliques d'acides
 5 carboxyliques α,β-insaturés sont l'acrylate de glycidyle, le
 méthacrylate de glycidyle, l'α-éthylacrylate de glycidyle,
 l'itaconate de glycidyle, etc.

Les comonomères (1) peuvent aussi être choisis parmi les
 éthers glycidyliques comportant une insaturation éthylénique,
 10 tels que l'éther allyl glycidylique, l'éther 2-méthylallyl-
 glycidylique et l'éther styrène-p-glycidylique par exemple, ou
 parmi d'autres monomères contenant un groupe époxy et un radical
 éthyléniquement insaturé, tels que le 3,4-époxybutène, le
 3,4-époxy-3-méthyl-1-butène, le 3,4-époxy-1-pentène, le
 15 3,4-époxy-3-méthyl-1-pentène et le 5,6-époxy-1-hexène, par
 exemple.

Les esters glycidyliques d'acides carboxyliques
 α,β-insaturés sont préférés à titre de comonomère (1), et, parmi
 eux, tout particulièrement le méthacrylate de glycidyle.

20 Outre les oléfines et les comonomères (1), les composés (C1)
 peuvent encore dériver d'au moins un autre comonomère insaturé
 (2) copolymérisable avec les oléfines. Ce comonomère (2) est
 généralement choisi parmi :

- les alkylesters d'acides carboxyliques α,β-insaturés, tels que
 25 l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le
 méthacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de
 n-propyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isopropyle,
 l'acrylate et le méthacrylate de n-butyle, d'isobutyle et de
 t-butyle par exemple ;
- 30 - les vinylesters d'acides carboxyliques, tels que l'acétate de
 vinyle, le propionate de vinyle et le benzoate de vinyle par
 exemple ;
- le styrène ;

- l'acrylonitrile, etc.

Les alkylesters d'acides carboxyliques α,β -insaturés sont préférés à titre de comonomère (2) et, parmi eux, tout particulièrement l'acrylate d'éthyle.

5 Les composés (C1) peuvent être obtenus de manière connue par copolymérisation des monomères correspondants, par exemple, par copolymérisation radicalaire à haute pression des monomères correspondants.

10 La quantité d'oléfine présente dans les composés (C1) est généralement comprise entre 50 et 90 % en poids, de préférence entre 55 et 85 % en poids du composé (C1).

La quantité de comonomère (1) présent dans les composés (C1) est généralement comprise entre 0,1 et 40 % en poids, de préférence entre 0,5 et 30 % en poids du composé (C1). Lorsque
15 ce dernier composé contient aussi un comonomère (2), ce comonomère représente entre 0,5 et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 45 % en poids du composé (C1).

Des quantités de monomère(s) (1) (et (2)) trop faibles ne permettent pas d'obtenir les effets désirés et des quantités de
20 monomère(s) (1) (et (2)) trop élevées entraînent la formation de gels au malaxage et une détérioration de la moulabilité des compositions selon l'invention.

Des composés (C1) particulièrement préférés contiennent de 60 à 80 % en poids d'éthylène à titre d' α -monooléfine, de 1 à 15
25 % en poids de (méth)acrylate de glycidyle à titre de comonomère (1) et de 15 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyle en C₁₋₄ à titre de comonomère (2).

Le composé (C2) utilisable dans les compositions selon l'invention est un agent de réticulation contenant des groupes
30 fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes époxy du composé (C1). On entend désigner par "agent de réticulation contenant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes époxy", tous les composés capables d'induire une réticulation au moins partielle du composé (C1), c'est-à-dire un pontage entre les
35 groupes époxy des macromolécules du composé (C1).

Le composé (C2) est un composé polyfonctionnel non polymère

ou polymère contenant des groupes fonctionnels choisis parmi les groupes amino, les groupes hydroxyle, les groupes carboxyle et les groupes anhydride d'acide carboxylique.

Des exemples spécifiques de composés (C2) non polymères
5 contenant des groupes amino dans leur molécule sont les poly-
amines aliphatiques telles que l'éthylène diamine, la
1,6-hexaméthylène diamine, le 1,3-diaminopropane, le
1,4-diaminobutane, la diéthylène triamine, la tri-
éthylènetétramine, la tétraéthylène pentamine, l'éthyl-
10 aminoéthylamine, la 2-hydroxyéthylaminopropylamine, l'imino-
bispropylamine, etc ; les polyamines alicycliques telles que la
diaminodicyclohexylamine, la N-aminoéthylpipérazine, le
1,3-diaminocyclohexane, le bis(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-
méthane, etc.; les polyamines aliphatiques contenant un noyau
15 aromatique, telles que la m-xylylène diamine, etc ; les poly-
amines aromatiques, telles que le diaminodiphényléther, le
diaminodiphénylsulfone, la 4,4-diméthylène dianiline, la
4,4'-bis(o-toluidine), la méthylène bis(o-chloroaniline), etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) polymères
20 contenant des groupes amino sont les copolymères de l'éthylène
contenant des unités éthyléniques et des unités dérivées de
N,N-dialkylaminoalkylesters d'acides carboxyliques α,β -insaturés,
tels que les copolymères de l'éthylène et du méthacrylate de
N,N-diméthylaminoéthyle, etc. ; les copolymères de l'éthylène
25 contenant des unités éthyléniques et des unités dérivées de
N,N-dialkylaminoalkylamides d'acides carboxyliques α,β -insaturés,
tels que les copolymères de l'éthylène et du N,N-diméthylamino-
propylacrylamide, etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) non polymères
30 contenant des groupes hydroxyle sont l'éthylène glycol, les
tétra-, hexa- et décaméthylène glycols, le triméthylolpropane, le
pentaérythritol, etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) polymères
contenant des groupes hydroxyle sont les résines phénol-formol
35 des types RESOL et NOVOLAQUE, les copolymères éthylène-acétate de
vinyle hydrolysés, etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) non polymères sont les diacides carboxyliques tels que l'acide malonique, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide phtalique, etc. ; les triacides carboxyliques, tels que l'acide trimellitique, etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) non polymères contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique sont l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride itaconique, l'anhydride dodécénylsuccinique, l'anhydride phtalique, les anhydrides tétrahydro- et hexahydrophtalique, l'anhydride tétrabromophtalique, l'anhydride trimellitique, etc.

Des exemples spécifiques de composés (C2) polymères contenant des groupes carboxyle ou des groupes anhydride d'acide carboxylique sont les copolymères d'oléfines et d'au moins un comonomère (3) choisi parmi les acides carboxyliques insaturés et les anhydrides dérivés de ces acides.

Les oléfines dont dérivent les copolymères ci-dessus répondent aux mêmes définitions et limitations que les oléfines dont dérivent les composés (C1). Parmi les oléfines, les α -mono-oléfines sont préférées et, parmi ces dernières, l'éthylène convient particulièrement bien.

Les comonomères (3) dont dérivent les copolymères ci-dessus sont choisis parmi les acides carboxyliques insaturés et les anhydrides qui en dérivent. Des exemples spécifiques d'acides carboxyliques insaturés utilisables comme comonomères (3) sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, etc. Des exemples spécifiques d'anhydrides dérivés de ces acides sont l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, etc. Les anhydrides d'acides carboxyliques sont préférés à titre de comonomère (3) et, parmi eux, tout particulièrement l'anhydride maléique.

Outre les oléfines et les comonomères (3), les composés (C2) de type polymère peuvent encore contenir au moins un autre comonomère insaturé (2'). Ce comonomère insaturé (2') répond aux mêmes définitions et limitations que le comonomère (2) pouvant entrer dans la composition des composés (C1).

La quantité d'oléfine présente dans les copolymères d'olé-
fines et d'au moins un comonomère (3) définis ci-dessus, utili-
sables comme composés (C2), est généralement comprise entre 50 et
98 % en poids, de préférence entre 60 et 95 % en poids du copo-
lymère.

La quantité de comonomère (3) présente dans ces copolymères
est généralement comprise entre 0,1 et 30 % en poids, de
préférence entre 0,2 et 20 % en poids du copolymère. Lorsque ces
copolymères contiennent aussi un comonomère insaturé (2'), ce
comonomère représente entre 0,5 et 50 % en poids, de préférence
entre 2 et 35 % en poids du copolymère.

Les copolymères d'oléfines du comonomère (3) et de
l'éventuel comonomère (2') peuvent être obtenus de manière connue
par copolymérisation radicalaire à haute pression des monomères
correspondants.

Parmi tous les composés (C2) utilisables dans les composi-
tions selon l'invention, les copolymères d'oléfines, du comono-
mère (3) et de l'éventuel comonomère (2') sont préférés. Des
exemples spécifiques de ces copolymères sont les copolymères
éthylène/acide maléique, les copolymères éthylène/anhydride
maléique, les copolymères éthylène/acide acrylique, les copoly-
mères éthylène/acide méthacrylique, les copolymères éthylène/-
acrylate d'éthyle/acide maléique, les copolymères éthylène/-
acrylate d'éthyle/anhydride maléique, les copolymères éthylène/-
acrylate d'éthyle/acide acrylique, les copolymères éthylène/-
acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, les copolymères éthylène/-
acrylate de butyle/anhydride maléique, les copolymères éthylène/-
acrylate de butyle/acide acrylique, les copolymères éthylène/-
acrylate de butyle/acide méthacrylique, les copolymères
éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique, les copolymères
éthylène/méthacrylate de méthyle/anhydride maléique, etc.

Les quantités respectives de composés (C1) et (C2) présentes
dans la combinaison (C) ne sont pas critiques pour autant que la
quantité de composé (C2) soit suffisante pour réaliser une réti-
culation au moins partielle du composé (C1). Les quantités de
composés (C1) et (C2) sont généralement choisies de manière à ce

que le rapport molaire

(groupes époxy du composé (C1))/(fonctions du composé (C2))
susceptibles de réagir avec les groupes époxy du composé (C1))
soit compris entre 0,1 et 10.

5 De bons résultats sont obtenus lorsque ce rapport est
compris entre 0,2 et 5.

Certaines au moins des compositions à base de PPS de
l'invention contiennent un produit de réticulation particulier
que ne contiennent pas les compositions appartenant à l'art
10 antérieur. Ces compositions, qui constituent un objet particulier
de la présente invention, comprennent 60 à 99,5 % en poids, de
préférence 70 à 95 % en poids, d'une matrice (phase continue) de
PPS et 0,5 à 40% en poids, de préférence 5 à 30 % en poids, d'une
phase dispersée d'une combinaison (C) contenant le produit de la
15 réticulation d'un composé élastomérique (C1) contenant de 60 à 80
% en poids d'éthylène, de 1 à 15 % en poids de (méth)acrylate de
glycidyle et de 15 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyle en C₁₋₄
par un composé (C2) contenant de 65 à 95 % en poids d'éthylène,
de 0,5 à 10 % en poids d'anhydride maléique et de 3 à 30 % en
20 poids d'acrylate d'alkyle en C₁₋₄, les composés (C1) et (C2)
ayant été mis en contact au rapport molaire
(groupes époxy du composé (C1))/(fonctions anhydride du composé
(C2))
compris entre 0,8 et 1,2.

25 Outre le PPS et la combinaison (C), les compositions selon
l'invention peuvent encore contenir d'autres ingrédients dans des
quantités qui ne sont pas préjudiciables aux propriétés de ces
compositions. Ainsi, d'une manière générale, ces compositions
peuvent contenir de 5 à 300 % du poids de PPS, de préférence de
30 10 à 200 % du poids de PPS, d'une ou plusieurs charges ou d'un ou
plusieurs matériaux de renforcement tels que par exemple les
fibres de verre, le talc, le carbonate de calcium, la silice,
l'alumine, le mica, le silicate d'aluminium, le silicate de
calcium, l'oxyde de magnésium, les poudres métalliques, la poudre
35 de quartz, les billes de verre, les fibres de carbone, les fibres
de titanate de potassium, le graphite, le noir de carbone, etc.;

ces charges et ces matériaux de renforcement peuvent être traités en surface par des agents de couplage tels que par exemple les silanes et les titanates.

Comme il a été mentionné plus haut, l'invention vise à
5 améliorer la résistance au choc de compositions à base de PPS en y incorporant la combinaison (C) par une méthode particulière. Cette méthode, qui est décrite ci-après, assure une dispersion homogène de fines particules de la combinaison (C) réticulée dans la matrice de PPS desdites compositions. Un autre aspect de
10 l'invention réside donc dans le procédé de préparation de ces compositions.

Le procédé de préparation des compositions selon l'invention comprend le malaxage en fondu du mélange contenant le PPS (ainsi que les éventuels "additifs conventionnels" mentionnés plus haut)
15 et les composés (C1) et (C2) de la combinaison (C). Selon l'invention, ce malaxage doit être effectué en incorporant au PPS, successivement et dans un ordre quelconque, chacun des composés (C1) et (C2) de la combinaison (C).

Le malaxage peut être effectué dans n'importe quel dispositif capable de porter le PPS à l'état fondu et de lui faire
20 subir, dans cet état, un malaxage intensif. En général, ce malaxage peut être effectué indifféremment dans des malaxeurs discontinus ou continus du type externe ou du type interne, tels que ceux commercialisés par les firmes HAAKE, LOEDIGE, TROESTER,
25 WEDCO, HENSCHEL, BANBURY, etc. Pour des raisons techniques et économiques, on préfère travailler dans des malaxeurs du type interne, en particulier dans des extrudeuses qui constituent une classe particulière de malaxeurs internes. Quoique ces extrudeuses puissent être des extrudeuses monovis, on préfère
30 travailler dans des extrudeuses à deux vis s'engrenant mutuellement (vis jumelles) et tournant dans le même sens (double vis corotative). Des extrudeuses bien connues du type préféré ci-dessus sont par exemple celles mises sur le marché par la société Werner & Pfleiderer sous la dénomination ZSK 30.

35 Pour l'exécution pratique du procédé de préparation selon l'invention dans des extrudeuses, on équipe ces dernières d'une

alimentation secondaire située à une distance déterminée de l'alimentation principale, le long du corps de l'extrudeuse.

Cette distance peut se déterminer en tenant compte des enseignements ci-après, relatifs au temps (t) séparant

- 5 l'incorporation du composé (C1) (respectivement (C2)) et l'incorporation du composé (C2)(respectivement (C1)) dans le PPS.

La température de malaxage est comprise en général entre 280 et 350°C, de préférence entre 290 et 330°C. Des températures trop basses ne permettent pas une fusion suffisante du PPS pour y
10 disperser de manière homogène la combinaison (C). Des températures trop élevées peuvent entraîner une dégradation du PPS et/ou des composés (C1) et/ou (C2).

En ce qui concerne la quantité de combinaison (C) à incorporer dans le PPS, ainsi que les quantités respectives de
15 composés (C1) et (C2), on se reportera aux définitions et limitations mentionnées plus haut en rapport avec les compositions elles-mêmes.

En ce qui concerne la manière dont les composés (C1) et (C2) sont incorporés dans le PPS, on peut opérer par exemple selon
20 l'un des modes de réalisation pratique ci-après :

- (W) incorporation du composé (C1) par mélange à sec avec le PPS, fusion et malaxage du mélange fondu (a) ainsi obtenu, incorporation du composé (C2) dans ce mélange (a) et malaxage du mélange fondu (aa) ainsi obtenu ;
25 (X) incorporation du composé (C2) par mélange à sec avec le PPS, fusion et malaxage du mélange fondu (b), ainsi obtenu, incorporation du composé (C1) dans ce mélange (b) et malaxage du mélange fondu (bb) ainsi obtenu ;
(Y) fusion du PPS et incorporation du composé (C1) dans le PPS
30 fondu, malaxage du mélange fondu (c) ainsi obtenu, incorporation du composé (C2) dans ce mélange (c) et malaxage du mélange fondu (cc) ainsi obtenu ;
(Z) fusion du PPS et incorporation du composé (C2) dans le PPS fondu, malaxage du mélange fondu (d) ainsi obtenu, incorporation du composé (C1) dans ce mélange (d) et malaxage du
35 mélange fondu (dd) ainsi obtenu.

Quoique chacun des modes de réalisation (W) à (X) conduise à des compositions présentant des propriétés intéressantes, les modes de réalisation (W) et (X) sont préférés, tout particulièrement le mode de réalisation (W), parce que conduisant à des compositions résistantes au choc dans lesquelles la combinaison (C) est dispersée de la manière la plus homogène dans la matrice de PPS avec une bonne adhérence à cette dernière.

Le temps (t) séparant l'incorporation du composé (C1) (respectivement (C2)) et l'incorporation du composé (C2) (respectivement (C1)) dans le PPS peut varier dans une large mesure. Il est fonction notamment de la capacité ou du débit du dispositif de malaxage, de la durée du malaxage, de la température du malaxage, des quantités respectives de PPS et de combinaison (C) dans le mélange et des quantités respectives de composés (C1) et (C2) dans la combinaison (C).

Le temps (t) optimal peut se déterminer en prenant en compte les indications ci-après.

Le composé (C2) (respectivement (C1)) est ajouté après un temps (t) suffisant pour permettre la dispersion homogène préalable du composé (C1) (respectivement (C2)) dans la matrice de PPS fondue. Par dispersion homogène, on entend une dispersion du composé (C1) (respectivement (C2)) sous forme de particules de diamètres ne dépassant généralement pas 10 μm , de préférence pas 5 μm , tout particulièrement compris entre 2 et 0,3 μm , uniformément réparties à travers la matrice de PPS. L'obtention de la dispersion homogène peut être appréciée par exemple :

- en examinant par microscopie électronique à balayage un échantillon moulé à partir du mélange de PPS et du composé (C1) (respectivement (C2)) préalablement refroidi et traité par un solvant approprié capable d'extraire le composé (C1) (respectivement (C2)) ;
- en mesurant le couple du dispositif de malaxage (cette opération se pratique le plus aisément sur un malaxeur interne discontinu) et en incorporant le composé (C2) (respectivement (C1)) au mélange de PPS et du composé (C1) (respectivement (C2)) lorsque ce couple a atteint sa valeur minimum.

Un temps (t) trop court a généralement comme conséquence une réticulation prématurée de la combinaison (C) avec obtention d'une composition de morphologie irrégulière et comme conséquence une résistance au choc insuffisante. Un temps (t) trop long
5 n'est pas économique et peut détériorer les compositions.

Ce qui précède implique que la détermination du temps (t) optimal puisse exiger quelques essais de routine préalable, tenant compte des facteurs qui l'influencent.

A titre d'exemple, avec les dispositifs de malaxage préférés
10 selon l'invention (extrudeuses à double vis corotative opérant à environ 300°C à une vitesse de rotation comprise entre 100 et 300 tours par minute), l'alimentation principale (introduction du PPS et du composé (C1) (respectivement (C2)) et l'alimentation
15 secondaire (introduction du composé (C2) (respectivement (C1)) sont disposées à une distance telle que le temps (t) mis par le mélange fondu pour cheminer de la première à la seconde est compris entre 10 secondes et 5 minutes, de préférence entre 15 secondes et 3 minutes.

Le procédé selon l'invention permet d'atteindre une bonne
20 dispersion d'une phase élastomérique dans une matrice de PPS, avec une bonne cohésion interfaciale. Les compositions qui résultent du mélange selon l'invention présentent une souplesse grandement accrue par rapport au PPS seul.

Les compositions selon l'invention peuvent être transformées
25 par les méthodes de moulage connues en objets injectés et en objets extrudés.

Les applications sont toutes celles pour lesquelles le PPS est utilisé, à savoir l'injection de pièces techniques avec dans ce cas, des propriétés de résistance aux chocs améliorées, ainsi
30 que des caractéristiques acoustiques meilleures (atténuation du bruit, importante pour des pièces comme des cache-culasse pour automobile) ; l'extrusion de tubes, filaments, films, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention en faisant référence aux figures 1 à 4 annexées à la description. Les
35 exemples 1R et 4R sont donnés à titre de comparaison.

La figure 1 est un diagramme illustrant l'évolution du

couple (kg.m), en fonction du temps (minutes), du malaxeur discontinu HAAKE ayant servi au malaxage en fondu des compositions des exemples 1R (courbe I), 2 (courbe II) et 3 (courbe III).

5 La figure 2 reproduit une microphotographie, obtenue par microscope électronique à balayage (MEB), d'une surface de fracture d'un échantillon de la composition de l'exemple 1R.

10 La figure 3 reproduit une microphotographie, obtenue par MEB, d'une surface de fracture d'un échantillon de la composition de l'exemple 2.

La figure 4 reproduit une microphotographie, obtenue par MEB, d'une surface de fracture d'un échantillon de la composition de l'exemple 3.

Exemple 1R

15 Cet exemple est donné à titre de comparaison.

80 parties en poids d'une poudre de PPS partiellement réticulé commercialisée par TOHPREN sous la dénomination T-4 sont mélangées à 20 parties en poids d'une combinaison (C) comprenant 38 parties en poids d'un terpolymère (composé (C1)) contenant
20 68 % en poids d'éthylène
30 % en poids d'acrylate d'éthyle
2 % en poids de méthacrylate de glycidyle (produit LOTADER AX8660 d'ATOCHEM)

et

25 62 parties en poids d'un terpolymère (composé (C2)) contenant 91,8 % en poids d'éthylène
4,9 % en poids d'acrylate de butyle
3,3 % en poids d'anhydride maléique

30 Le PPS et les composés (C1) et (C2) sont introduits simultanément dans un malaxeur discontinu HAAKE conditionné à une température de 300°C et tournant à une vitesse de 64 tours/minute. Le malaxage est poursuivi pendant 6 minutes.

L'évolution du couple du malaxeur en fonction du temps est représentée par la courbe I du diagramme de la Figure 1. On
35 n'observe aucune augmentation du couple pendant le malaxage.

La morphologie de la composition obtenue est examinée par

MEB (grossissement : 1540 fois) sur un échantillon dont la surface a été traitée au xylène et aux ultrasons. La microphotographie obtenue est représentée à la Figure 2. Cette figure montre que la morphologie de la composition obtenue est irrégulière (le réseau formé par la réticulation a été déchiqueté par cisaillement dans le malaxeur).

Exemple 2

On procède comme à l'exemple 1R sauf que l'on introduit le composé (C2) dans le malaxeur 3 minutes après l'introduction du PPS et du composé (C1).

L'évolution du couple du malaxeur en fonction du temps est représentée par la courbe II du diagramme de la Figure 1. On observe une augmentation du couple dès l'introduction du composé (C2), augmentation imputable à la réticulation de la combinaison (C).

La morphologie de la composition obtenue est examinée par MEB (grossissement : 1830 fois) sur un échantillon dont la surface a été traitée au xylène et aux ultrasons. La microphotographie obtenue est représentée à la Figure 3. Cette figure montre que la morphologie de la composition obtenue est très régulière, les particules de la combinaison (C) dispersées dans la matrice de PPS présentant un diamètre moyen de 0,6 μm environ, étant réparties de manière homogène dans ladite matrice et adhérant bien à cette dernière. L'incorporation différée du composé (C2) a entraîné une réticulation (responsable de l'augmentation du couple du malaxeur) qui a stabilisé la morphologie de la composition.

Exemple 3

On procède comme à l'exemple 1R sauf que l'on introduit le composé (C1) dans le malaxeur 3 minutes après l'introduction du PPS et du composé (C2).

L'évolution du couple du malaxeur en fonction du temps est représentée par la courbe III du diagramme de la Figure 1. On observe une augmentation du couple dès l'introduction du composé (C1), augmentation imputable à la réticulation de la combinaison (C).

La morphologie de la composition obtenue est examinée par MEB (grossissement : 1850 fois) sur un échantillon dont la surface a été traitée au xylène et aux ultrasons. La micro-photographie obtenue est représentée à la Figure 4. Cette figure
5 montre que la morphologie de la composition obtenue est très régulière, les particules de la combinaison (C) dispersée dans la matrice de PPS présentant un diamètre moyen de 1 μ m environ, étant réparties de manière homogène dans ladite matrice et adhérant bien à cette dernière. L'incorporation différée du
10 composé (C1) a entraîné une réticulation (responsable de l'augmentation du couple du malaxeur) qui a stabilisé la morphologie de la composition.

Exemple 4R et exemples 5 à 8

L'exemple 4R est donné à titre de comparaison.
15 Pour ces exemples, on utilise une extrudeuse baxis corotative commercialisée par WERNER & PFLEIDERER sous la dénomination ZSK 30 (rapport L/d=42), conditionnée à 300°C et dont la vitesse de rotation des vis est 300 tours/minute.

L'alimentation principale (A1) et l'alimentation secondaire
20 (A2) de l'extrudeuse sont séparées par une distance correspondant à 10 d.

Exemple 4R

L'extrudeuse est alimentée :
* en A1 uniquement par du PPS-T4 en poudre à un débit de
25 7 kg/heure

Exemple 5

L'extrudeuse est alimentée :
* en A1 à un débit de 6,7 kg/heure par du PPS-T4 contenant 7,5 %
en poids d'un terpolymère (composé (C2)) broyé contenant
30 68 % en poids d'éthylène
24 % en poids d'acrylate d'éthyle
8 % en poids d'anhydride maléique (produit LOTADER L3700
d'ATOCHEM) ;
* et en A2 par le composé (C1) identifié à l'exemple 1R (produit
35 LOTADER AX 8660 d'ATOCHEM)(débit : 0,172 kg/heure).

Exemple 6

L'extrudeuse est alimentée :

- * en A1, à un débit de 6,7 kg/heure, par du PPS-T4 contenant 15 % en poids du produit LOTADER L3700 ;
- 5 * et en A2, par le produit LOTADER AX 8660 (débit : 0,353 kg/heure)

Exemple 7

L'extrudeuse est alimentée :

- * en A1, à un débit de 6,7 kg/heure, par du PPS-T4 contenant
- 10 2,5 % en poids du produit LOTADER AX 8660 ;
- * et en A2, par le produit LOTADER L3700 (débit : 0,543 kg/heure)

Exemple 8

L'extrudeuse est alimentée :

- 15 * en A1, à un débit de 6,7 kg/heure, par du PPS-T4 contenant 5 % en poids du produit LOTADER AX 8660 ;
- * et en A2, par le produit LOTADER L3700 (débit : 1,186 kg/heure).

20 Les conditions particulières et les résultats de ces exemples sont rassemblés dans le Tableau ci-après.

Dans ce tableau :

- le test "Izod" de résistance au choc est mesuré selon la norme D 256-90b ;
- l'allongement à la rupture : mesuré selon la norme ASTM D638
- 25 (conditions : 5 mm/sec à 23°C ; épaisseur des éprouvettes : 4 mm)

Les éprouvettes destinées à ces tests ont été obtenues par injection d'échantillons des compositions des exemples 4R à 8 sur une presse NESTAL 60.

Tableau

	Alimentation principale (A1)	Alimentation secondaire (A2)	Rapport molaire : groupes époxy fonctions anhydride	Test IZOD (éprouvette non entaillée) (J/m)	Allongement à la rupture (%)
<u>Exemple 4R</u>	PPS seul	-	-	115,8	1,2
<u>Exemple 5</u>	PPS + 7,5 % pds de produit LOTADER L3700	Produit LOTADER AX8660	±1	598	6,6
<u>Exemple 6</u>	PPS + 15 % pds du produit LOTADER L3700	Produit LOTADER AX8660	±1	1398	13,1
<u>Exemple 7</u>	PPS + 2,5 % pds du produit LOTADER AX8660	Produit LOTADER L3700	±1	746	12
<u>Exemple 8</u>	PPS + 5 % pds du produit LOTADER AX8660	Produit LOTADER L3700	±1	1790	25

REVENDICATIONS

1 - Compositions à base de polysulfure de phénylène contenant essentiellement 60 à 99,5 % en poids de polysulfure de phénylène et 0,5 à 40 % en poids d'une combinaison (C) contenant
5 un composé (C1) choisi parmi les élastomères oléfiniques comprenant des groupes époxy et un composé (C2) choisi parmi les agents de réticulation contenant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes époxy du composé (C1) choisis
10 parmi les groupes amino, hydroxyle, carboxyle et anhydride d'acide carboxylique.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé (C1) est un copolymère élastomérique dérivé d'au moins une oléfine et d'au moins un comonomère (1) contenant
15 au moins un groupe époxy et au moins un radical éthyléniquement insaturé.

3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce que le comonomère (1) est un ester glycidyle d'acide carboxylique α, β -insaturé.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1
20 à 3, caractérisées en ce que le composé (C1) dérive d'un autre comonomère insaturé (2) copolymérisable avec les oléfines.

5 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce que le comonomère insaturé (2) est un alkylester d'acide carboxylique α, β -insaturé.

25 6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le composé (C2) est un composé capable d'induire une réticulation au moins partielle du composé (C1), c'est-à-dire un pontage entre les groupes époxy des macromolécules du composé (C1).

30 7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que le composé (C2) est un composé polyfonctionnel non polymère ou polymère, contenant des groupes fonctionnels choisis

parmi les groupes amino, hydroxyle, carboxyle et anhydride d'acide carboxylique.

8 - Compositions selon la revendication 7 caractérisées en ce que le composé (C2) est un copolymère d'oléfine et d'au moins
5 un comonomère choisi parmi les acides carboxyliques insaturés et les anhydrides dérivés de ces acides.

9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que les quantités de composés (C1) et (C2) présentes dans la combinaison (C) sont choisies de manière
10 que le rapport molaire.
(groupes époxy du composé (C1))/(fonctions du composé (C2)) susceptibles de réagir avec les groupes époxy du composé (C1)) soit compris entre 0,1 et 10

10 - Compositions selon l'une quelconque des revendications
15 1 à 9 caractérisée en ce que la composition (C) contient le produit de la réticulation d'un composé élastomérique (C1) contenant de 60 à 80 % en poids d'éthylène, de 1 à 15 % en poids de (méth)acrylate de glycidyle et de 15 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyle en C₁₋₄ par un composé (C2) contenant de 60 à
20 80 % en poids d'éthylène, de 1 à 15 % en poids d'anhydride maléique et de 15 à 40 % en poids d'acrylate d'alkyle en C₁₋₄, les composés (C1) et (C2) ayant été mis en contact au rapport molaire
(groupes époxy du composé (C1))/(fonctions anhydride du composé (C2))
25 compris entre 0,8 et 1,2.

11 - Procédé pour la préparation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comprenant le malaxage en fondu du mélange contenant le polysulfure de phénylène et les
30 composés (C1) et (C2) de la combinaison (C), caractérisé en ce que ce malaxage est effectué en incorporant au polysulfure de phénylène, successivement et dans un ordre quelconque chacun des composés (C1) et (C2) de la combinaison (C).

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le malaxage en fondu du mélange est effectué dans une extrudeuse à double vis corotative.

5 13 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on incorpore le composé (C1) dans le polysulfure de phénylène par mélange à sec avec ce dernier, en ce qu'on fond et malaxe le mélange fondu (a) ainsi obtenu, en ce qu'on incorpore le composé (C2) dans ce mélange (a) et en ce qu'on malaxe le mélange fondu (aa) ainsi obtenu.

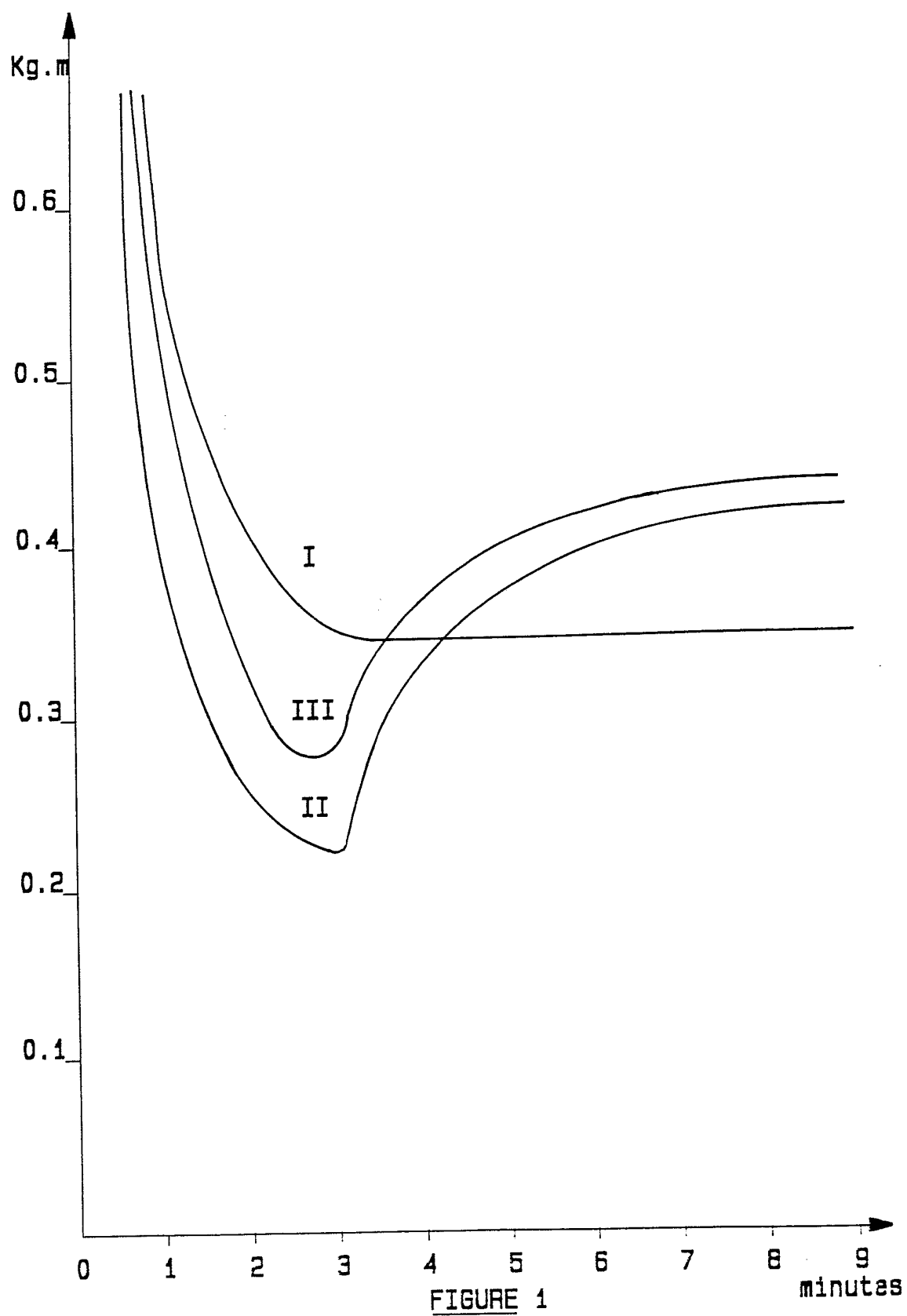
10 14 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'incorporation du composé (C2) au mélange contenant le polysulfure de phénylène et le composé (C1) est effectuée après dispersion homogène du composé (C1) dans la matrice fondue de polysulfure de phénylène.

15 15 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'incorporation du composé (C1) au mélange contenant le polysulfure de phénylène et le composé (C2) est effectuée après dispersion homogène du composé (C2) dans la matrice fondue de polysulfure de phénylène.

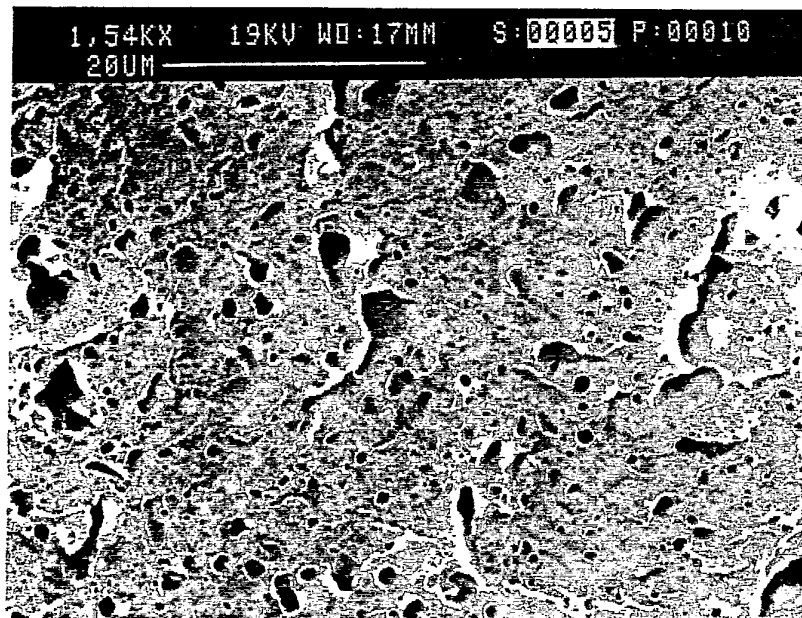
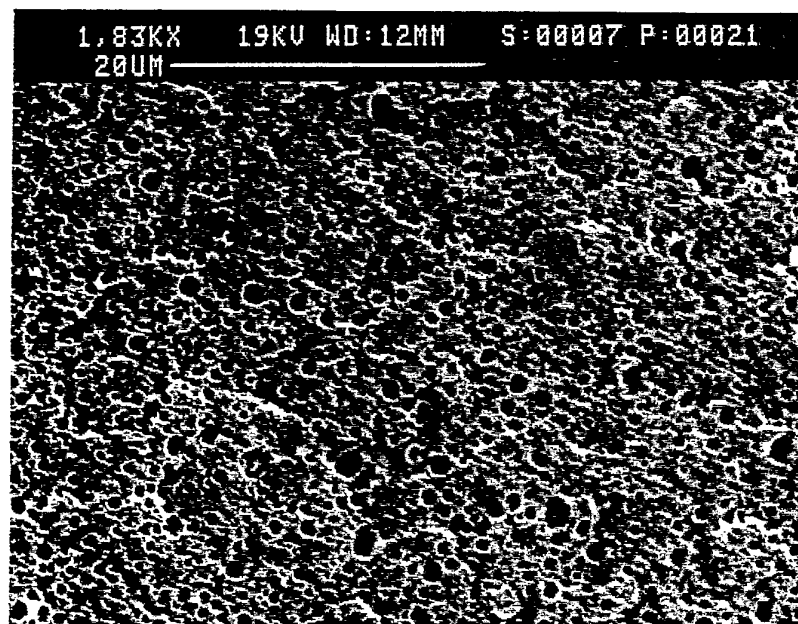
20 16 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'incorporation du composé (C2) au mélange contenant le polysulfure de phénylène et le composé (C1) est effectuée après fusion du mélange (a) résultant de la dispersion homogène du composé (C1) dans la matrice fondue de polysulfure de phénylène
25 et granulation de ce mélange (a).

17 - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'incorporation du composé (C1) au mélange contenant le polysulfure de phénylène et le composé (C2) est effectuée après fusion du mélange (a) résultant de la dispersion homogène du
30 composé (C2) dans la matrice fondue de polysulfure de phénylène et granulation de ce mélange (a).

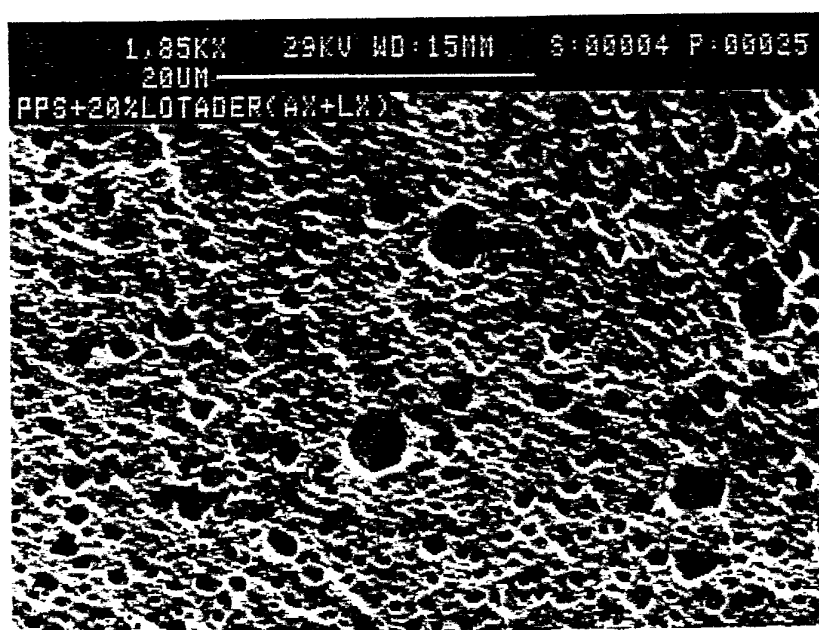
- 24 -



- 25 -

Figure 2Figure 3

- 26 -

Figure 4



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

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

Numero de la demande
nationale

BE 9101135
BO 3252

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 345 094 (TORAY INDUSTRIES) * page 4, ligne 18 - ligne 19 * * page 5, ligne 6-12 * * page 5, ligne 22 - ligne 35 * * page 5, ligne 45 - ligne 48; revendications 1-9; exemple 5 * ---	1-11	C08L81/02 //(C08L81/02, 23:00)
Y	EP-A-0 446 445 (BAYER AG) * page 2, ligne 56 - page 3, ligne 1; revendication 1; exemple 1 * * page 3, ligne 15 - ligne 16 * ---	1-11	
D,A	EP-A-0 360 544 (UBE INDUSTRIES) * page 7, ligne 23 - ligne 40; revendications 1-4,8-18,25-27 * * page 7, ligne 50 - ligne 52 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE		KLIER E. K.	
24 AOÛT 1992			
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

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

BE 9101135
BO 3252

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

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

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

24/08/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0345094	06-12-89	JP-A- 1306467	11-12-89

EP-A-0446445	18-09-91	DE-A- 4008461	19-09-91
		US-A- 5064884	12-11-91

EP-A-0360544	28-03-90	JP-A- 2182726	17-07-90
		JP-A- 2182756	17-07-90
		JP-A- 2084462	26-03-90
		JP-A- 2086652	27-03-90
		JP-A- 2086653	27-03-90
