

(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
5 février 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/011504 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08F**

MZ, 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, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002272

(22) Date de dépôt international : 18 juillet 2003 (18.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09367 23 juillet 2002 (23.07.2002) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LAMBERT, Pierre** [FR/FR]; 17bis, avenue Carrerot, F-64230 Lescar (FR). **MANNING, Frank** [GB/GB]; 18 Fawns Keep, Mottram Rise, Stalybridge KS15 2UL (GB).

(74) Mandataire : **SARRAF, Tarek**; Atofina, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet-La Défense 10, F-92091 Paris la Defense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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,

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (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, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet 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, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, 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, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (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, 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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HALOGEN-FREE FLAMEPROOF COMPOSITION BASED ON AROMATIC VINYL POLYMER, POLYPHENYLENE ETHER, PHOSPHORUS COMPOUNDS AND PHENOLIC RESIN

(54) Titre : COMPOSITION IGNIFUGEE SANS HALOGENE A BASE DE POLYMERE VINYLE AROMATIQUE, DE POLYPHENYLENE ETHER, DE COMPOSES PHOSPHORES ET DE RESINE PHENOLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a halogen-free flameproof styrene composition based on aromatic vinyl polymer preferably impact-resistant, polyphenylene ether, phosphorus compounds and phenolic resin. The inventive composition, as a result of appropriate selection of the aromatic vinyl polymer and the proper balance in the selection and proportions of the other additives, has processability characteristics, in particular injecting ability, enabling formation of a finished component with complex shape having both good mechanical and thermal properties and good fire resistance. The inventive composition is useful in various applications and in particular in television units, office automation, telephony, electricity.

(57) Abrégé : Cette invention décrit une composition styrénique ignifugée sans halogène à base de polymère vinyle aromatique de préférence résistant aux chocs, de polyphénylène éther, de composés phosphorés et de résine phénolique. La composition de l'invention présente, grâce au choix judicieux du polymère vinyle aromatique et d'un bon équilibre dans le choix et les proportions des autres additifs, des caractéristiques de transformations, notamment d'injectabilité, permettant la mise en forme d'une pièce finie à forme complexe ayant à la fois des bonnes propriétés mécaniques, thermiques et une bonne résistance au feu. La composition de l'invention est utile dans diverses applications et en particulier dans les coffrets de télévision, la bureautique, la téléphonie, l'électrique.

WO 2004/011504 A2



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

**COMPOSITION IGNIFUGEE SANS HALOGENE A BASE DE POLYMERE
VINYLE AROMATIQUE, DE POLYPHENYLENE ETHER, DE COMPOSES
PHOSPHORES ET DE RESINE PHENOLIQUE**

5 La présente invention se rapporte au domaine technique des résines styréniques et particulièrement au domaine des résines styréniques résistantes au feu et plus particulièrement aux résines sans halogène ayant à la fois une résistance thermo-mécanique, une résistance au feu et des propriétés de fluidité répondant aux exigences des applications visées. Elle décrit en
10 particulier une composition styrénique contenant du polyphénylène éther, un composé phosphoré et une résine phénolique.

 Les polymères à base de styrène sont connus depuis longtemps et sont utilisés dans diverses applications. Parmi eux les polymères résistants aux chocs occupent une place importante. Les modes de synthèses de ces
15 polymères sont largement connus.

 De manière générale et selon l'application visée, ces polymères sont formulés avec des additifs adéquats, notamment pour les ignifuger. Ainsi le fabricant ou l'utilisateur est amené à incorporer dans ses résines styréniques des retardateurs de flammes ou des produits ignifugeants. Il est aisé d'ignifuger
20 ces polymères avec des produits halogénés ; il est également possible de les ignifuger avec des additifs sans halogène mais la quantité d'additifs nécessaire est alors plus importante. Par ailleurs nombre des ces additifs sans halogène altèrent soit les propriétés thermo-mécaniques (c'est le cas des composés phosphorés par exemple) soit l'homogénéité du mélange final, la mise en forme
25 et les propriétés UV (c'est le cas des polymères à base de polyphénylène éther).

 Par exemple USP 4107232 décrit des compositions à base de résines styréniques contenant du polyphénylène éther, désigné ci-après par PPE et l'oxyde de tri phényle phosphine. Bien que ce genre de formulations soit
30 maintenant bien connu, l'homme du métier est souvent confronté à des difficultés pratiques dans la réalisation des mélanges PPE / résines styréniques (important problème de mise en forme par exemple).

WO 01/68766 a cherché une solution à ce problème en proposant une composition contenant outre les produits précédemment cités une résine phénolique.

La demanderesse a constaté que la solution proposée par WO 01/68766 n'est que partielle. En effet la demanderesse a constaté que les propriétés mécaniques et de mise en forme du mélange sont inadaptées aux applications visées lorsque le taux de polyphénol dépasse les 5% en poids du mélange final. A des taux supérieurs à 5%, les produits obtenus par mise en forme des mélanges sont en effet sans propriétés mécaniques, hétérogènes et n'ont aucune tenue UV. En revanche, à des taux inférieurs à 5%, le polyphénol augmente les propriétés thermiques et ignifuges (effet de charbonnage) sans modifier les autres propriétés. Par ailleurs, à ces faibles taux, le polyphénol provoque un effet anti-gouttant qui évite l'ajout d'autres additifs.

Le problème que cherche donc à résoudre l'invention est d'obtenir un mélange, à base de résine styrénique :

- sans composés halogénés
- facile à homogénéiser
- présentant une excellente aptitude à la mise en forme (une fluidité permettant l'injection par exemple d'enveloppe de télévision, pièce de moulage complexe).
- procurant aux pièces, ainsi mises en forme, de bonnes propriétés thermiques, mécaniques et répondant aux normes d'ignifugation en vigueur dans les applications visées (certification UL V0 par exemple) ou encore protection contre un feu externe provenant d'une bougie.

La demanderesse a trouvé que la solution au problème technique précédemment décrit réside dans le choix à la fois de la résine styrénique, des additifs et dans le choix de leurs proportions, notamment dans des taux réduits de PPE.

Un des objets de l'invention est une composition styrénique ignifugée sans halogène ayant des bonnes propriétés thermomécaniques.

La composition de l'invention comprend

- de 50 à 94 % en poids du poids total de la composition d'une résine styrénique A résistante aux chocs

- de 0 à 10% en poids total d'une résine styrénique B
- de 1 à 30 % en poids du poids total de la composition de PPE (C),
- de 5 à 30 en poids du poids total de la composition d'au moins un composé phosphoré (D)
- de 0 à 5 % en poids du poids total de la composition d'une résine phénolique (E)
- la composition comprenant en outre tous les additifs et stabilisants nécessaires à sa mise en œuvre tels que les antioxydants, les stabilisants thermiques ou UV et les lubrifiants.

Selon l'invention la résine styrénique A doit avoir un indice de fluidité inférieur à 3 g/10min et de préférence compris entre 1 et 3. L'indice de fluidité, désigné habituellement par MFI est mesuré selon la norme ISO 1133H et exprimé en g / 10min. Avantagusement A présente un Vicat (mesuré selon ISO 306B50 et exprimé en °C) supérieur à 93°C et préférentiellement compris entre 94 et 98°C.

Selon l'invention A est un polystyrène résistant aux chocs, préparé par la polymérisation d'une solution contenant du styrène et au moins un élastomère.

De manière générale la teneur en élastomère est comprise entre 3 et 15 % en poids du poids total de la solution.

La solution de styrène peut contenir des faibles quantités d'autres monomères tels que les dérivés de styrène comme l'alphaméthylstyrène.

L'élastomère peut être choisi dans le groupe contenant les polydiènes conjugués tels que le polybutadiène ou le polyisoprène, les copolymères à blocs séquencés ou greffés ayant au moins un bloc à base de polydiènes et au moins un bloc à base de polystyrène.

Les polydiènes peuvent être linéaires ou ramifiés, de haute ou de basse viscosité.

De préférence l'élastomère est choisi dans le groupe contenant le polybutadiène et les copolymères à blocs ayant au moins un bloc polybutadiène et au moins un bloc polystyrène.

Après polymérisation la phase élastomère est dispersée sous la forme de particules discrètes de diamètre compris entre 0,1 et 10µm.

Le polymère styrénique B est un polystyrène cristal obtenu par la polymérisation du styrène éventuellement en présence de faibles quantités d'autres monomères tels que les dérivés du styrène.

La polymérisation peut être thermique ou péroxydique. Les modes de synthèses de A et B sont largement connus. A titre indicatif on peut à ce sujet
5 consulter l'encyclopédie ULLMANN (encyclopedia of industrial chemistry) vol A21, page 615 et suivantes.

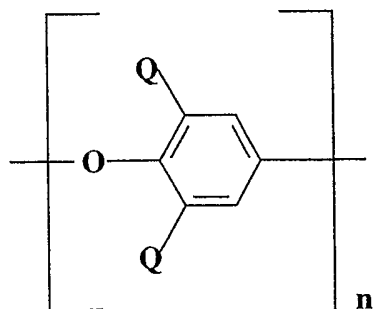
Selon l'invention B doit avoir un indice de fluidité désigné par MFI mesuré selon la norme (ISO 1133H) et exprimé en gr / 10min élevée et de
10 préférence supérieure à 6. Selon un mode préféré de l'invention le MFI de B est compris entre 25 et 35. Ses propriétés thermiques désignées par la mesure de Vicat (ISO 306B50) et exprimée en °C doivent être supérieures à 100°C. Selon un mode préféré de l'invention le vicat de la résine styrénique B est compris entre 100 et 105°C.

La résine styrénique A est utilisée dans la composition à une teneur
15 comprise entre 50 et 94 % en poids du poids total de la composition et de préférence entre 55 et 75%.

La résine styrénique B est utilisée dans la composition à une teneur
20 comprise entre 0 et 10 % en poids du poids total de la composition et de préférence entre 4 et 6 %.

Le polyphénylène éther (PPE) utilisé dans les compositions de l'invention est largement décrit dans la littérature. Il peut être préparé par différentes techniques catalytiques à partir des phénols réactifs et leurs dérivés comme décrit dans USP 3306874, USP 3257357.

25 Les produits préférés selon l'invention répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle n est un entier supérieur à 50, q est un substitut monovalent choisi dans le groupe contenant l'hydrogène, les halogènes, les radicaux hydrocarbonés.

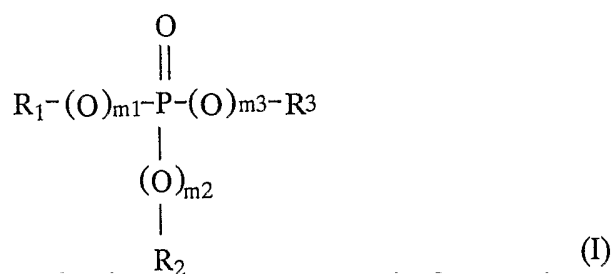
Le composé préféré de l'invention est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène) éther.

Le PPE selon l'invention est utilisé à une teneur comprise entre 1 et 30 % en poids du poids total de la composition et de préférence comprise entre 5 et 20 %.

Les composés phosphorés utilisés dans les compositions de la présente invention sont des composés organophosphorés choisis parmi les organophosphates, les organophosphonites, les organophosphonates, les organophosphites, les organophosphonites, les organophosphinates et leurs mélanges.

Des composés phosphorés adaptés à la composition de la présente invention sont décrits par exemple dans USP 5672645 et USP 5276077.

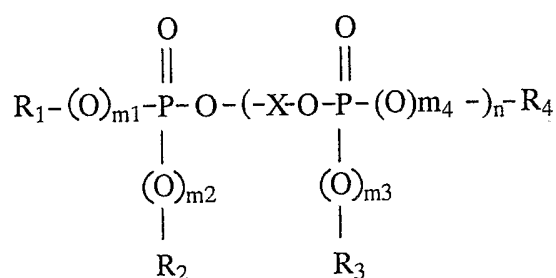
Les composés préférés selon la présente invention répondent à la formule suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représente chacun un aryl ou un arylalkyl et m_1 , m_2 ou m_3 sont 0 ou 1.

Les composés préférés sont les monophosphates dans lesquelles m_1 , m_2 et m_3 sont 1 et R_1 , R_2 et R_3 sont indépendamment méthyle, phényle, crésyl, xylyl, ou cumyl.

D'autres composés utilisables selon l'invention sont ceux répondant à la formule :



(III)

dans laquelle R1, R2 et R3 représente chacun un aryle ou un arylalkyl, X est un groupe arylène, alkylène linéaire ou ramifié ou un arylalkylène, m1, m2, m3 et m4 sont 0 ou 1 et n est compris entre 0 et 10. A titre indicatif et non limitatif X peut être un groupe phényl ou un groupe composé de deux phényles liés par une courte chaîne alkyle linéaire ou ramifiée.

Le composé préféré selon l'invention est le resorcinol diphosphate, désigné souvent par RDP, (CAS n° 57583-54-7) ou encore le Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate) connu par la désignation BAPP ou BDP.

Les composés phosphorés sont utilisés à une teneur comprise entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 10 et 20 %

La résine phénolique utilisée est connue sous le nom de NOVOLAK il s'agit d'une résine type phénol/aldéhyde de masse moyenne en poids (Mw) comprise entre 4000 et 6000, préparée par la condensation d'un phénol et d'un aldéhyde et contenant un taux de phénol libre < 1%. A titre indicatif on peut citer les descriptions faite par « preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience publishers, New York, 1968 » ainsi que la description faite par FAHRENHOLTZ et KWEI dans Macromolecules 14(1981) 1076-1079.

La résine phénolique est utilisée à une teneur comprise entre 0 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 1 et 3 %.

La composition de l'invention peut éventuellement contenir d'autres additifs tels que les produits ignifugeants, les stabilisants, les plastifiants.

La composition de l'invention peut être préparée par les techniques classiques de mélangeage telles que le mélange à sec des différents constituants suivi par l'extrusion et la granulation du mélange obtenu.

La composition de l'invention peut être transformée par les techniques de transformation des thermoplastiques telles que l'injection, l'extrusion, le thermoformage ou encore le calandrage.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

5

EXEMPLES :

Les exemples 1, 2, et 4 sont des exemples comparatifs. Les exemples 3, 5 et 6 sont réalisés selon l'invention.

10 Les compositions ont été préparées par le mélange à sec des résines styréniques avec les autres constituants suivi par l'extrusion et la granulation du mélange.

Les éprouvettes nécessaires pour les tests ont été obtenues par injection des granulés.

15 Le tableau 1 résume les compositions réalisées ainsi que les résultats obtenus. Les colonnes 1, 2 et 4 concernent des mélanges ignifugés (niveau UL VO, 3mm) mais inutilisables pour des raisons thermiques, mécaniques ou de mise en forme dans les applications visées. Les compositions 3, 5 et notamment la 6 selon l'invention donnent en revanche entière satisfaction pour un degré d'ignifugation de niveau UL V0 3 mm.

20 La facilité de mise en œuvre selon l'invention est déterminée par le test appelé « spirale flow » selon le protocole suivant :

La matière à caractériser est injectée dans un moule sous forme de spirale à une température déterminée et à pressions et vitesses constantes afin de caractériser :

25 les longueurs injectées aux températures déterminées

la différence de longueur entre la température la plus haute et la plus basse.

Eprouvettes injectées :

Spiral longueur spirale = 120 mm , épaisseur = 2.5 mm / 1 mm

Paramètres d'injection :

Temps de maintien (s) : 5

Pression de maintien (bar) : 100

Température moule (°C) : 30

30

Temps de refroidissement (s) : 20

Vitesse d'injection (cm³/s) : 180

La comparaison entre différents produits testés est faite à une température donnée : le produit le plus facile à mettre en oeuvre est celui
5 donnant la longueur injectée la plus élevée.

La figure 1 donne les résultats selon le test « spirale flow » pour 5 des 6 compositions étudiées. L'instabilité de la composition 4 ne permet pas de réaliser le test.

Les mêmes travaux ont été réalisés pour atteindre des niveaux
10 d'ignifugation inférieure à UL V0 avec des taux de PPE encore plus bas (par exemple UL V2 ou par exemple encore un niveau d'ignifugation permettant une protection contre le feu provoqué par une bougie par exemple selon le test suivant (il s'agit d'un test interne utilisé par la demanderesse) : Ce test consiste à appliquer sur une pièce de plastique, une flamme de bougie pendant 5 min,
15 après retrait de la bougie, le feu persistant sur la pièce à tester doit s'éteindre au bout de 5 sec.

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
HIPS MFI 5 vicat 90°C	58	59				
HIPS MFI 2,6 vicat 96°C			59	59	60	56
GPPS MFI 29 vicat 102°C						5
PPE	30	25	25	20	21	18
RDP	12	16	16	15	16	18
Novolac				6	3	3
MFI	2	7	6	6	6	8
Izod	7	7	7	7	7	7
Vicat	> 80°C	< 80°C	> 80°C	> 80°C	> 80°C	> 80°C
VO 3mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0

Tableau1

REVENDICATIONS

1. Composition styrénique ignifugée comprenant :

- de 50 à 94 % en poids du poids total de la composition d'une
5 résine styrénique A et de préférence entre 55 et 75 %.
- de 0 à 10% en poids du poids total de la composition d'une résine
styrénique B et de préférence entre 4 et 6%,
- de 1 à 30 % en poids du poids total de la composition de
polyphénylène éther (C) et de préférence entre 5 et 20%,
- 10 - de 5 à 30 en poids du poids total de la composition d'au moins un
composé phosphoré (D) et de préférence entre 10 et 20%
- de 0 à 5 % en poids du poids total de la composition d'une résine
phénolique (E) et de préférence entre 1 et 3%,
la résine A présentant un indice de fluidité défini par MFI compris entre 1 et 3
15 g/10min et une température vicat supérieure à 93°C.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que A
présente une température vicat comprise entre 94 et 98°C.

20 3. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée
en ce que A est obtenu par la polymérisation d'une solution de styrène
contenant de 3 à 15 % en poids d'au moins un élastomère.

25 4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que
l'élastomère est choisi parmi les polydiènes conjugués tels que le
polybutadiène ou le polyisoprène, les copolymères à blocs ayant au moins un
bloc polydiènes et au moins un bloc polystyrène.

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que
30 l'élastomère est le polybutadiène.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la résine B est un polystyrène cristal ayant un indice de fluidité supérieur à 6 g/10min et une température vicat supérieure à 100°C.

5 7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que B a un indice de fluidité compris entre 25 et 35 g/10min.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que B a une température vicat comprise entre 100 et 105°C.

10

9. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le PPE utilisé est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)éther.

15 10. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé phosphoré est choisi parmi les organophosphates, les organophosphonites, les organophosphonates, les organophosphites, les organophosphonites, les organophosphinates et leurs mélanges.

20 11. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le composé phosphoré est le resorcinol diphosphate (RDP).

25 12. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le composé phosphoré est le Bisphenol A Bis(diphenyl phosphate) connu par la désignation BAPP ou BDP.

25

13. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la résine phénolique est une résine obtenue par condensation d'un aldéhyde et d'un phénol.

30 14. Composition selon la revendication 13 caractérisée en ce que ladite résine est une résine NOVOLAC.

15. Utilisation de la composition selon l'une des revendications précédentes pour la préparation d'objets ignifugés tels que coffret de téléviseur, moniteur et centrale d'ordinateur, appareil téléphonique, copieur et appareil électrique.

5

16. Objet tel que coffret de téléviseur, de moniteur et centrale d'ordinateur, d'appareil téléphonique et de copieur et d'appareil électrique préparé selon la revendication 15.

Spiral flow test

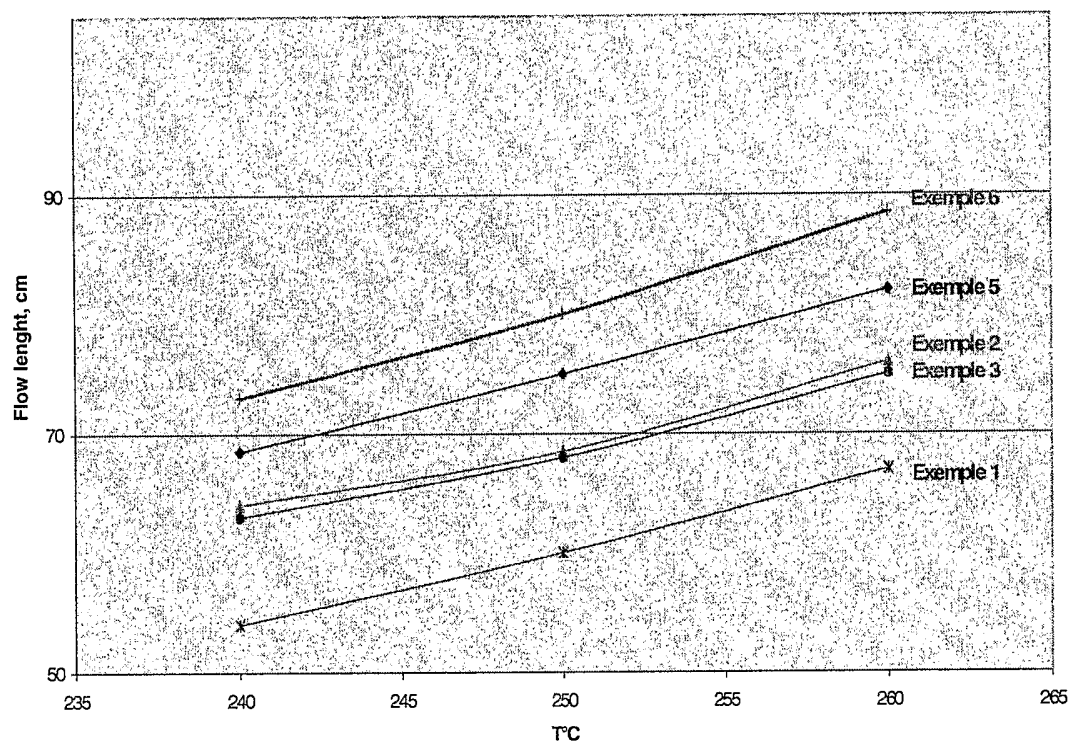


Fig. 1