



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 667 877 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 08 L 55/02

// (C 08 L 55/02, 67:02)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑳ Numéro de la demande: 202/86

㉔ Date de dépôt: 20.01.1986

㉓ Priorité(s): 08.02.1985 FR 85 01770

㉒ Brevet délivré le: 15.11.1988

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 15.11.1988㉒ Titulaire(s):
Société Chimique des Charbonnages S.A.,
Paris-La-Défense 2 (FR)㉒ Inventeur(s):
Vandome, Jacques, Rantigny (FR)
Erpelding, Michel, Saint-Maximin (FR)㉒ Mandataire:
Moinas & Cie, Genève

⑤④ Compositions thermoplastiques à base de polyester cristallin et de polymère vinyaromatique modifié.

⑤⑦ La composition comprend de 50 à 97 % en poids d'au moins une phase polymère (A) constituée d'au moins un terpolymère obtenu par greffage de (a) au moins un monomère vinyaromatique et de (b) au moins un nitrile insaturé sur (c) au moins un caoutchouc, et de 3 à 50 % en poids d'au moins un polybutylène téréphtalate (B) de poids moléculaire élevé.

Le terpolymère est dispersé dans une matrice d'un copolymère comprenant des motifs dérivés de (d) au moins un nitrile insaturé et de (e) au moins un monomère vinyaromatique.

La composition globale de la phase polymère (A) étant telle que, pour 100 parties en poids de la phase, elle comprend de 17 à 35 parties de nitrile insaturé, de 10 à 60 parties de caoutchouc et de 10 à 60 parties de monomère vinyaromatique.

REVENDEICATIONS

1. Composition thermoplastique à base de polyester cristallin et de polymère vinylaromatique modifié, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- de 50 à 97% en poids d'au moins une phase polymère (A) constituée d'au moins un terpolymère greffé de (a) au moins un monomère vinylaromatique et de (b) au moins un nitrile insaturé sur (c) au moins un caoutchouc, ledit terpolymère étant dispersé dans une matrice d'un copolymère comprenant des motifs dérivés de (d) au moins un nitrile insaturé et de (e) au moins un monomère vinylaromatique, la composition globale de la phase polymère (A) étant telle que, pour 100 parties en poids de ladite phase, elle comprend de 17 à 35 parties de nitrile insaturé, de 10 à 60 parties de caoutchouc et de 10 à 60 parties de monomère vinylaromatique, et

- de 3 à 50% en poids d'au moins un polybutylène téréphtalate (B) de poids moléculaire élevé.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère vinylaromatique (a) et le monomère vinylaromatique (e), identiques ou différents l'un de l'autre, sont choisis parmi le styrène et ses dérivés tels que l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène et le vinylnaphtalène.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le nitrile insaturé (b) et le nitrile insaturé (d), identiques ou différents l'un de l'autre, sont l'acrylonitrile.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le caoutchouc (c) est choisi parmi le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères butadiène/isoprène, les élastomères éthylène-propylène et éthylène-propylène-diène.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le poids moléculaire du polybutylène téréphtalate est compris entre 15 000 et 150 000.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un élastomère (c) à raison de jusqu'à 25 parties en poids pour 100 parties du mélange (A) + (B).

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'élastomère (c) est choisi parmi:

- les copolymères éthylène/acétate de vinyle comprenant de 30 à 80% en poids d'acétate et de 20 à 70% en poids d'éthylène,

- les copolymères butadiène/acrylonitrile comprenant par exemple de 60 à 85% en poids de butadiène et de 15 à 40% en poids d'acrylonitrile.

- les élastomères acryliques tels que notamment les copolymères styrène/acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle et les copolymères styrène/butadiène/méthacrylate de méthyle.

- les copolymères de polyester saturé et de polyalcools.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un lubrifiant.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le lubrifiant est choisi parmi:

- les sels d'acides carboxyliques d'un métal choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA et IIB de la Classification Périodique, en particulier les stéarates de calcium, zinc, lithium et magnésium,

- les cires de polyéthylènes oxydées,

- les esters d'acides gras telle que la glycérine,

- la N,N'-éthylène bis stéaramide.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent d'ignifugation.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée

en ce que l'agent d'ignifugation comprend au moins un composé halogéné et au moins un oxyde métallique.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé halogéné est présent à raison de jusqu'à 50 parties en poids pour 100 parties de la phase (A).

13. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 présent à raison de jusqu'à 30 parties en poids pour 100 parties de la phase (A).

14. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase (A) et le polybutylène téréphtalate (B) sont mélangés à une température supérieure à la température de fusion du polybutylène téréphtalate (B) et pendant une durée suffisante pour obtenir une composition homogène.

15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce que la température de mélange est comprise entre 223 °C et 260 °C.

16. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que la durée du mélange est comprise entre 1 et 4 minutes.

17. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 pour la fabrication d'objets par injection, extrusion ou thermoformage.

DESCRIPTION

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques à base de caoutchouc greffé et de polyester, un procédé pour leur fabrication et des articles industriels obtenus à partir desdites compositions.

Les exemples de la demande de brevet européen publiée sous le n° 0 056 123 décrivent l'obtention d'une masse thermoplastique comprenant 90% en poids de polybutylène téréphtalate (PBTP) et 10% en poids d'un caoutchouc greffé, par mélange dans une extrudeuse à 250 °C dudit PBTP et d'un caoutchouc greffé obtenu en dispersion aqueuse et contenant 35% en poids d'eau.

On connaît par le brevet britannique n° 2 118 194 un polystyrène-choc faiblement modifié comprenant:

- de 20 à 80% en poids d'un polymère vinylaromatique modifié par la présence de 5 à 15% en poids d'un nitrile insaturé et, le cas échéant, d'un caoutchouc, et

- de 20 à 80% en poids d'un polyester cristallin ayant de préférence un poids moléculaire de 10 000 à 60 000.

Plus précisément l'exemple 6 de ce document décrit un mélange de 75% en poids d'un polystyrène modifié (constitué de 84% en poids de styrène, 8% en poids d'acrylonitrile et 8% en poids de caoutchouc) et de 25% en poids de polybutylène téréphtalate. Ce mélange présente une résistance au choc Izod de 49 J/m, nettement inférieure à celle du polystyrène modifié de départ.

D'autre part on connaît par le brevet français n° 2 154 800, notamment son exemple 20, un mélange de 20% en poids de polybutylène téréphtalate de poids moléculaire élevé, 60% en poids d'un terpolymère d'acrylonitrile, butadiène et styrène et 20% en poids de renfort en fibres de verre. Ce mélange présente une résistance au choc Izod de 65 J/m, nettement inférieure à celle d'un mélange binaire analogue dans lequel le polybutylène téréphtalate est remplacé par le terpolymère d'acrylonitrile, butadiène et styrène.

Ainsi selon l'enseignement de l'art antérieur, l'introduction de 20 à 25% en poids d'un polyester cristallin à poids moléculaire élevé dans un polymère à base de styrène, d'acrylonitrile et de caoutchouc a pour effet de diminuer la résistance au choc de la composition, que celle-ci soit chargée ou non.

La présente invention est basée sur la découverte surpre-

nante, que contrairement à l'enseignement de l'art antérieur l'introduction d'une proportion mineure d'un polyester cristallin à poids moléculaire élevé dans un polymère à base de monomère vinylaromatique, de nitrile insaturé et de caoutchouc permet d'améliorer significativement la résistance au choc Izod, et accessoirement d'autres propriétés, de la composition à condition que:

– le polyester cristallin soit du polybutylène téréphtalate, et

– le polymère à base de monomère vinylaromatique, de nitrile et de caoutchouc ait une composition bien spécifiée, différente de celle des polymères utilisés dans l'art précité.

En outre la présente invention est basée sur la découverte surprenante que la résistance au choc Izod et d'autres propriétés de telles compositions peuvent être encore améliorées par l'addition d'un tiers composant élastomérique en quantité bien spécifiée.

D'autres avantages de la présente invention apparaîtront au fur et à mesure de la description qui va suivre, tels que notamment une facilité de mise en œuvre améliorée pour la transformation de ces compositions en articles industriels.

Ainsi un premier objet de la présente invention consiste en une composition thermoplastique à base de polyester cristallin et de polymère vinylaromatique modifié, caractérisée en ce qu'elle comprend:

– de 50 à 97% en poids d'au moins une phase polymère (A) constituée d'au moins un terpolymère obtenu par greffage de (a) au moins un monomère vinylaromatique et de (b) au moins un nitrile insaturé sur (c) au moins un caoutchouc, ledit terpolymère étant dispersé dans une matrice d'un copolymère comprenant des motifs dérivés de (d) au moins un nitrile insaturé et de (e) au moins un monomère vinylaromatique, la composition globale de la phase polymère (A) étant telle que, pour 100 parties en poids de ladite phase, elle comprend de 17 à 35 parties de nitrile insaturé, de 10 à 60 parties de caoutchouc et de 10 à 60 parties de monomère vinylaromatique, et

– de 3 à 50% en poids d'au moins un polybutylène téréphtalate (B) de poids moléculaire élevé.

Pour la bonne compréhension de l'invention, il convient de préciser que:

– le monomère vinylaromatique (a) et le monomère vinylaromatique (e), identiques ou différents l'un de l'autre, sont de préférence choisis parmi le styrène et ses dérivés tels que l'alphaméthylstyrène, le vinyltoluène et le vinylnaphtalène.

– le nitrile insaturé (b) et le nitrile insaturé (d), identiques ou différents l'un de l'autre, sont de préférence l'acrylonitrile.

– le caoutchouc (c) est de préférence choisi parmi le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères butadiène/isoprène, les élastomères éthylène-propylène et éthylène-propylène-diène,

– le poids moléculaire du polybutylène téréphtalate est de préférence compris entre 15 000 et 150 000.

Selon un mode de réalisation perfectionné, la composition thermoplastique selon l'invention peut comprendre en outre au moins un élastomère (C) à raison de jusqu'à 25 parties en poids, de préférence 3 à 20 parties en poids, pour 100 parties du mélange (A)+(B). Avantagusement l'élastomère (C) peut être choisi parmi:

– les copolymères éthylène/acétate de vinyle comprenant de 30 à 80% en poids d'acétate et de 20 à 70% en poids d'éthylène, ces copolymères étant généralement obtenus par polymérisation en émulsion,

– les copolymères butadiène/acrylonitrile comprenant par exemple de 60 à 85% en poids de butadiène et de 15 à 40% en poids d'acrylonitrile.

– les élastomères acryliques tels que notamment les copolymères styrène/acrylate de butyle/méthacrylate de méthyle et les copolymères styrène/butadiène/méthacrylate de méthyle.

– les copolymères de polyester saturé et de polyalcools, tels que notamment les copolymères séquencés de polybutylène-téréphtalate et de polytétraméthylène glycol.

La composition thermoplastique selon l'invention peut en outre comprendre au moins un lubrifiant, de préférence à raison de jusqu'à 4 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange (A)+(B) ou, le cas échéant, (A)+(B)+(C). Un tel lubrifiant peut être choisi notamment parmi:

– les sels d'acides carboxyliques d'un métal choisi parmi les éléments des groupes IA, IIA et IIB de la Classification Périodique, en particulier les stéarates de calcium, zinc, lithium et magnésium,

– les cires de polyéthylènes oxydées,

– les esters d'acides gras telle que la glycérine,

– la N,N'-éthylène bis stéaramide.

La composition thermoplastique selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent d'ignifugation.

Comme agent d'ignifugation on choisira de préférence un système convenable pour l'ignifugation du constituant majoritaire de la composition, c'est-à-dire de la phase (A). Un tel

système comprend généralement au moins un composé halogéné et au moins un oxyde métallique. Le composé halogéné, qui peut être notamment choisi parmi les diphenyléthers bromés ou encore le tribromophénoxyéthane, est utilisé de préférence à raison de jusqu'à 50 parties en poids pour 100

parties en poids de la phase (A). L'oxyde métallique, qui peut être notamment l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , est utilisé de préférence à raison de jusqu'à 30 parties en poids pour 100 parties en poids de la phase (A).

Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication des compositions décrites précédemment, caractérisé en ce que la phase (A) et le polybutylène téréphtalate (B), et, le cas échéant, les autres composants tels que l'élastomère (C), le lubrifiant, l'agent d'ignifugation sont mélangés à une température supérieure à la température de fusion du polybutylène téréphtalate (B) et pendant une durée suffisante pour obtenir une composition homogène. La température de mélange est de préférence comprise entre 223 °C et 260 °C; la durée du mélange est avantageusement comprise entre 1 et 4 minutes. Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout dispositif adapté au mélange de polymères tels que (A) et (B), par exemple un malaxeur ou mélangeur interne.

Les compositions décrites précédemment possèdent un ensemble de propriétés remarquables par rapport à celles de l'art antérieur, notamment:

– une résistance au choc Izod (mesurée selon la norme ISO-R-180, équivalente à ASTM-D 256) améliorée,

– une température Vicat (mesurée selon la norme ISO-R-306, équivalente à ASTM-D 1525) plus élevée,

– une résistance au choc multiaxial (mesurée selon la norme DIN 53 443) améliorée,

– un indice de fluidité à chaud (mesuré selon la méthode décrite aux exemples ci-après) plus élevé.

Cet ensemble de propriétés remarquables rend les compositions selon l'invention particulièrement intéressantes du point de vue de la facilité de transformation et pour toutes les applications exigeant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la chaleur.

C'est pourquoi un troisième objet de la présente invention consiste en l'application des compositions décrites précédemment à l'obtention d'articles industriels par injection, extrusion et thermoformage. Par la technique d'injection on pourra notamment obtenir, en soumettant la composition à

une température comprise entre 240 °C et 275 °C, des pièces telles que des planches de bord, consoles et boîtiers de feux arrière pour véhicules automobiles, des boîtiers de compteurs ou de projecteurs, des pièces pour climatisation etc. Par la technique d'extrusion on pourra notamment obtenir des plaques d'une largeur allant jusqu'à 3 mètres et d'une épaisseur généralement comprise entre 1 et 10 mm. Ces plaques sont destinées à être soumises à un thermoformage, à une température étagée entre 230° et 250 °C, pour obtenir des pièces telles que des boîtiers et enveloppes pour appareillages électriques et électroniques, des pièces pour l'habillage intérieur des véhicules automobiles, etc.

La présente invention trouvera aussi des applications dans des domaines aussi variés que l'ameublement, les bagages, les bateaux et planches à voile, le bâtiment, les caravanes, les motocyclettes, l'électroménager, la bureautique, l'informatique, l'équipement de jardin, les réfrigérateurs, les matériels de radio, vidéo, photo et télévision, les skis, le téléphone et la télématique, les tuyaux et raccords, les casques de motocyclistes.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatifs de la présente invention.

Exemples 1 et 2 (comparatifs)

On prépare, par mélange sur un mélangeur interne tournant à la vitesse de 70 tours/min, à la température de 225 °C et pendant 2 minutes, une composition comprenant:

- un polymère (A) en poudre commercialisé par la société CDF CHIMIE ABS sous la marque UGIKRAL TF, comprenant 15% en poids de polybutadiène, 25% en poids d'acrylonitrile, 15% en poids de styrène et 45% en poids d'alpaméthylstyrène,
- un lubrifiant constitué sous la marque SYMTEWAX par la société COMIEL, et
- le cas échéant (exemple 2), un système d'ignifugation constitué d'octabromodiphényléther (OBDPE) et d'oxyde d'antimoine.

Les quantités, exprimées en parties en poids, des différents ingrédients des compositions figurent au tableau I ci-après.

Sur les compositions ainsi obtenues on mesure les propriétés suivantes:

- résistance au choc Izod, exprimée en J/m et déterminée à 23 °C sur un barreau entaillé de 63,5 × 12,7 × 3,2 mm conformément à la norme ISO-R-180.
- température Vicat, exprimée en degrés Celcius et déterminée sous 10 N conformément à la norme ISO-R-306.
- indice de fluidité à chaud (IFC), exprimé en cm et déterminé comme étant la longueur parcourue par la matière injectée à 270 °C dans un moule spirale de section 2 × 2,15 mm sous l'effet d'une pression de 100 MPa.
- résistance au choc multiaxial (RCM), exprimée en J et déterminée à 23 °C conformément à la norme DIN 53 443.
- indice d'oxygène limite (IOL), exprimé en pourcent et déterminé selon la norme ASTM-D 2863.

Les résultats de ces mesures figurent au tableau I ci-après.

Exemples 3 à 13

On prépare dans les conditions opératoires (température et durée de mélange) des exemples précédents des compositions comprenant, outre le polymère (A), le lubrifiant et, le cas échéant, le système d'ignifugation:

- un polybutylène téréphtalate (B) de masse moléculaire moyenne en poids égale à environ 80 000, commercialisé par la société AKZO sous la marque ARNITE TO8200, et
- le cas échéant un élastomère (C) dont la nature varie d'un exemple à l'autre. L'élastomère des exemples 6 à 9 est

un copolymère comprenant 72% en poids de butadiène et 28% en poids d'acrylonitrile, commercialisé par la société POLYSAR sous la marque KRYNAC 1403 H 176. L'élastomère de l'exemple 10 est un copolymère comprenant 70% en poids d'acétate de vinyle et 30% en poids d'éthylène, commercialisé par la société WACKER sous la dénomination VAE 711. L'élastomère de l'exemple 11 est un poly (méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène) commercialisé par la société ROHM & HAAS sous la marque PARALOID KM 522. L'élastomère de l'exemple 12 est un polymère acrylique commercialisé par la société ROHM & HAAS sous la marque PARALOID KM 330. L'élastomère de l'exemple 13 est un poly(ester-ether) commercialisé par la société DU PONT DE NEMOURS sous la marque HYTREL 4056.

Les quantités, exprimées en parties en poids, des différents ingrédients figurent au tableau I ci-après ainsi que les résultats des mesures de propriétés effectuées sur ces compositions.

Tableau I

Exemple	1	2	3	4	5	6	7
25 (A)	100	100	100	100	100	100	100
Lubrifiant	1	1	1	1	1	1	1
OBDPE	0	20	25,5	0	0	0	0
Sb ₂ O ₃	0	9	11,3	0	0	0	0
30 (B)	0	0	25	11,1	25	5,3	25
(C)	0	0	0	0	0	4,2	11,2
Izod	230	100	135	330	335	490	720
Vicat	113	104	106,5	113,8	115,8	113,5	114,8
IFC	39	45	49	47	54	40	48
35 RCM	30	-	-	36	40	35	35
IOL	-	25	25	-	-	-	-

Tableau I (suite)

40 Exemple	8	9	10	11	12	13
(A)	100	100	100	100	100	100
Lubrifiant	1	1	1	1	0	0
(B)	42,8	73,3	25	25	25	25
45 (C)	21,4	11,2	7,5	10,1	5,1	10,1
Izod	840	350	430	445	325	375
Vicat	117,7	130	114,7	116,2	116,2	116,6
IFC	49	55	54	51	54	55
RCM	36	45	44	-	-	-

Exemple 14 (comparatif)

On prépare dans les conditions opératoires (température et durée de mélange) des exemples précédents, une composition comprenant:

- 100 parties en poids d'un polymère (A) en poudre commercialisé par la société CDF CHIMIE ABS sous la marque UGIKRAL SN, comprenant 57% en poids de styrène, 24% en poids d'acrylonitrile et 19% en poids de polybutadiène, et
 - 3 parties en poids de N,N'-éthylène bis stéaramide.
- Les résultats des propriétés mesurées sur cette composition figurent au tableau II ci-après.

Exemple 15

On prépare, dans les conditions opératoires des exemples précédents, une composition comprenant, outre les ingrédients de l'exemple 14:

– 11,1 parties en poids du polybutylène téréphtalate (B)
visé aux exemples 3 à 13.

– 4,5 parties en poids de l'élastomère visé aux exemples 6
à 9.

Les résultats des propriétés mesurées sur cette composition figurent au tableau II ci-après.

Tableau II
Exemple

	Izod	Vicat	IFC
14	290	98,7	63
5 15	335	100,6	65,5