

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.02.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.08.01 Bulletin 01/31.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

72 Inventeur(s) : GAILLARD PATRICE, HEIM
PHILIPPE, MEUNIER GILLES et VUILLEMIN BRUNO.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 COMPOSITIONS RESISTANTES AU CHOC A BASE DE (CO)POLYMERE METHACRYLIQUE
THERMOPLASTIQUE, PROCEDES POUR LES PREPARER ET ARTICLE FACONNES OBTENUS A PARTIR DE
CES COMPOSITIONS.

57 Les compositions thermoplastiques résistantes au choc comprennent (A) une matrice de polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique rigide P contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle, (B) au moins un additif renforteur choc et (C) au moins un copolymère élastomère contenant des sites de greffage situés au moins sur des chaînes pendantes et obtenu à partir d'au moins un monomère (C₁) vinylaromatique et d'au moins un monomère choisi parmi les monomères C₂, acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₅, acrylates d'alcoxyalkyle en C₁-C₄ et acrylates d'aralkyle, les diènes (C₃) et les monomères (C₄) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendantes, ledit copolymère (C) étant greffé par des groupes polymères thermoplastiques P et étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules pouvant être appelés « particules » de dimension 10 nm à 500 nm, pouvant avoir une morphologie gouttelettes, monoinclusion du type capsules et/ou multi-inclusion du type salamis.



DESCRIPTION

L'invention est relative à des compositions résistantes au choc à base de polymère ou de copolymère méthacrylique thermoplastique rigide contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle, à leurs procédés de préparation, et aux articles façonnés par extrusion, injection, compression obtenus à partir de ces compositions.

Ces articles façonnés présentent une résistance au choc améliorée ainsi que de bonnes propriétés mécaniques notamment en traction (module d'élasticité) tout en conservant un bon, voire un excellent, niveau de transparence.

Les (co)polymères méthacryliques, contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle sont des polymères thermoplastiques de plus en plus utilisés en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles (brillance, transparence très élevée avec au moins 90 % de transmission lumineuse dans le visible), leur dureté, leur aptitude au thermoformage, leur tenue au vieillissement, à la corrosion et aux agents atmosphériques et la facilité avec laquelle on peut les transformer (découpage, polissage, collage, pliage).

Ces (co)polymères thermoplastiques, du fait qu'ils sont rigides, sont susceptibles de se casser pendant les diverses phases de leur transformation ainsi que pendant leur transport et leur utilisation.

Pour améliorer la résistance au choc, on peut leur ajouter des additifs renforçateurs à base de matières élastomères.

Les résines thermoplastiques (co)polymères méthacryliques résistantes au choc sont obtenues de façon classique par mélange à chaud d'un additif renforçateur choc résultant des étapes de coagulation, déshydratation et séchage d'un latex élastomère, avec les particules de la résine thermoplastique ou polymère "dur", ce qui conduit à ce que l'on appelle un alliage.

Ces additifs renforçateurs choc sont généralement des substances polymères ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Leur indice de réfraction est ajusté pour obtenir un matériau transparent. Etant donné que c'est la phase élastomère contenue dans l'additif qui confère la résistance au choc, cet additif est ajouté à la matière thermoplastique rigide pour avoir une proportion convenable de l'élastomère.

Généralement, il faut ajouter de grandes quantités d'additifs renforçateurs choc (de l'ordre de 40 % du poids de la matière thermoplastique) pour obtenir une résistance au choc convenable. Cependant, l'amélioration de la résistance au choc est obtenue au dépens de certaines propriétés mécaniques comme le module d'élasticité.

Des compositions à base de (co)polymères méthacryliques rigides comprenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle et présentant une résistance au choc améliorée et de bonnes propriétés mécaniques, notamment en traction (module d'élasticité),

tout en conservant leur transparence, sont très souhaitées en vue de leur utilisation, notamment, comme vitrage automobile.

L'invention a donc pour objet de telles compositions.

5 Les compositions thermoplastiques, selon l'invention, résistantes au choc comprennent (A) une matrice de polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique rigide P contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle et (B) au moins un additif renforçateur choc et sont caractérisées en ce qu'elles comprennent, en outre, (C) au moins un copolymère élastomère contenant des sites de greffage situés au moins sur des chaînes pendantes et obtenu à partir d'au moins un monomère (C₁) vinylaromatique et d'au
10 moins un monomère choisi parmi les monomères (C₂) les acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₆, les acrylates d'alcoxyalkyle en C₁-C₄, les acrylates d'aralkyle, les monomères diéniques (C₃) et les monomères (C₄) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendante(s), ledit copolymère élastomère (C) étant greffé par des groupes polymères thermoplastiques P et étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules
15 (pouvant être appelés « particules ») de dimensions comprises entre 10 et 500 nm pouvant avoir une morphologie gouttelette, monoinclusion du type capsules et multi-inclusion du type salamis.

Par morphologie "gouttelettes", on entend des particules d'élastomère sans inclusion de polymère P.

20 Par morphologie monoinclusion du type capsules, on entend des particules d'élastomère, généralement sensiblement sphériques, contenant une seule occlusion de polymère P.

Par morphologie multi-inclusion du type salamis, on entend des particules d'élastomère contenant plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais
25 non concentriques, de polymère P.

Le polymère thermoplastique rigide P constituant la matrice A et les groupes greffés sur le copolymère élastomère C comprend, en poids, de 51 à 100 %, de préférence 80 à 99 % de motifs méthacrylate de méthyle et 0 à 49 %, de préférence 1 à 20 % de motifs comonomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.

30 Les gouttelettes servent à absorber l'énergie mécanique transmise lors du choc.

Les monomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle sont notamment choisis notamment parmi les monomères acryliques, méthacryliques, vinylaromatiques.

35 Comme monomères acryliques, on peut citer l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone (comme l'acrylate de n-butyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle), les acrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle, dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, l'acrylonitrile.

Comme comonomères méthacryliques, on peut citer l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 2 à 8 atomes de carbone (comme le méthacrylate d'éthyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire), le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'hydroxyalkyle ou d'alcoxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme monomères vinylaromatiques, on peut citer le styrène, les styrènes substitués (comme l' α -méthyl-styrène, le monochlorostyrène et le tert.-butyl-styrène).

Le composant (B) peut être une substance polymère ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Ces substances polymères peuvent ainsi être des particules obtenues par coagulation, par séchage par pulvérisation ou atomisation d'un latex élastomère. La fabrication de tels latex, utilisés pour le renforcement au choc de matrices thermoplastiques, est bien connue de l'homme de l'art. On sait notamment qu'en modifiant les conditions de fabrication de ces latex, on peut agir sur leur morphologie et, par voie de conséquence, sur leur aptitude à améliorer la résistance au choc et sur leur aptitude à maintenir les propriétés optiques de la matrice à renforcer.

Les différentes morphologies de latex élastomère connues à ce jour pourront être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. En particulier, on pourra utiliser un latex de morphologie "mou-dur" dont la première phase (ou coeur) est élastomère et dont la phase finale "dure" (ou couche externe) est un polymère thermoplastique rigide. On peut obtenir ces latex en deux étapes, par exemple, dans une première étape, par la polymérisation en émulsion, en milieu aqueux, en présence d'un amorceur engendrant des radicaux libres et d'un agent émulsifiant, d'au moins un monomère (dit "mou") devant constituer la phase élastomère, choisi par exemple parmi des monomères comme le butadiène, substitué ou non, et les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle et, dans une deuxième étape, par la polymérisation aussi en émulsion, en présence du polymère de la première étape, d'au moins un monomère devant constituer une phase "dure" compatible avec le polymère thermoplastique rigide (matrice) dont on veut améliorer la résistance au choc. Ce ou ces monomères (dits "durs") peuvent être choisis par exemple parmi les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, les monomères vinylaromatiques comme le styrène et les styrènes substitués, les monomères acrylonitrile et méthacrylonitrile. La phase "dure" peut aussi être obtenue à partir d'un mélange de monomères dur(s) précédents et de comonomère(s) à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur ou les acides acrylique et méthacrylique.

Eventuellement, la polymérisation des monomères ne constituant pas la phase finale "dure" pourra être effectuée aussi en présence de monomères polyfonctionnels à insaturations éthyléniques copolymérisables avec ceux-ci, en particulier des monomères de réticulation et/ou de greffage. Le polymère constituant la phase "dure" finale peut éventuellement être formé en présence de monomère de réticulation. Comme monomères de réticulation bien connus que l'on peut utiliser, on peut citer les polyacrylates et les polyméthacrylates de polyols, tels que les diacrylates et les diméthacrylates d'alkylène

glycol ; comme monomères de greffage utilisables, on peut citer les esters d'allyle, tels que l'acrylate et le méthacrylate d'allyle.

Ainsi, comme décrit au FR-A-2092389, la phase élastomère peut être préparée à partir d'un mélange comprenant en poids, au moins 50 % d'acrylate d'alkyle ou d'aralkyle dans lequel le groupe d'alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone et la partie cyclique (aryle) contient 5, 6 ou 7 atomes de carbone, 0,05 à 5,0 % d'un monomère de réticulation, 0,05 à 5,0 % de monomère de greffage, 0 à 10 % d'un monomère hydrophile (tel que amides et esters alkyliques hydroxylés d'acide méthacrylique, l'acide(méth)acrylique), le (méth)acrylonitrile, le reste étant éventuellement constitué par d'autres monomères copolymérisables à insaturation éthylénique (tel que le styrène) ; la phase thermoplastique rigide finale, polymérisée en présence de la phase élastomère, peut être obtenue à partir d'un mélange de monomères comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate d'alkyle, la phase élastomère et la phase thermoplastique présentant un degré minimal de rattachement chimique de 20 % environ.

On pourra aussi utiliser un latex de morphologie "dur-mou-dur", dont la première phase (coeur ou noyau), non élastomère, est polymérisée à partir des monomères pouvant constituer la matrice thermoplastique rigide à renforcer (A) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment, dont la phase intermédiaire est élastomère, obtenue par exemple à partir des monomères dits "mous" mentionnés précédemment, et dont la phase finale est formée à partir de monomères utilisables pour la matrice thermoplastique rigide (A) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment. En particulier, convient un latex tel que décrit dans le brevet US 3793402 qui est formé (1) d'un coeur non élastomère constitué par un copolymère obtenu à partir de 80 à 100 % en poids d'au moins un monomère dit "dur", comme un méthacrylate d'alkyle (alkyle en C_{1-4}), styrène, (méth)acrylonitrile éventuellement associé (0 - 20 % en poids) à un ou plusieurs comonomères à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}) et l'acide acrylique ou méthacrylique, 0 à 10 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et 0 à 10% en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment, (2) d'une couche intermédiaire élastomère, formée en présence du polymère (1), à partir de 50 à 99,9 % en poids de monomère(s) butadiène, substitué ou non et/ou acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, de 0 à 49,9 % en poids de comonomère(s) à insaturation éthylénique tels que des (méth)acrylates d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}), l'acide(méth)acrylique et le styrène, de 0 à 5,0 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et de 0,05 à 5,0 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment et (3) d'une couche externe dite "dure" ou de compatibilisation formée, en présence des polymères (1) et (2), à partir de monomères "durs" (méthacrylate d'alkyle en C_{1-4} , styrène, (méth)acrylonitrile) éventuellement associés (0 -20 % en poids) à des comonomères à insaturation éthylénique comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}). En particulier, les différentes phases, coeur (1), couche intermédiaire (2) et couche externe (3) représentent,

respectivement, en poids, 10 à 40 %, 20 à 60 % et 10 à 70 % de la masse totale du copolymère du composite tricouches ou (triphases).

D'autres morphologies utilisables sont celles, plus complexes, décrites par exemple dans les brevets US-A-4 052 525, EP-B-270865 et FR-A-2 446 296.

5 Pour résumer, on peut dire que le composant (B) peut être constitué de particules comportant au moins une couche élastomérique obtenue à partir de monomères "mous" et une couche de compatibilisation avec la matrice (A), obtenue à partir de monomères "durs". De manière générale, le composant (B) se présente sous forme d'un copolymère composite multi-couches, dont les particules peuvent avoir un diamètre moyen compris entre 40 et
10 500 nm.

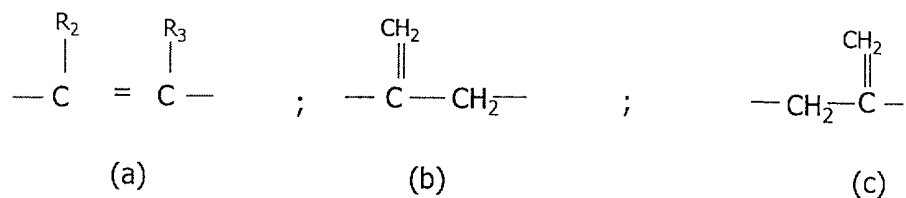
Le composant (B) renforçateur choc (aussi appelé modifiant choc), utile dans l'invention, peut aussi être constitué par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère résultant de la polymérisation de monomères comme le butadiène, substitué ou non, les (méth)acrylates d'alkyle ou d'aralkyle. Ce peut être ainsi
15 particulièrement un copolymère biséquencé, comme le copoly (butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) ou un copolymère triséquencé comme le copoly (styrène-bloc-butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) dans lesquels la phase élastomère polybutadiène représente jusqu'à 50 % environ en poids de la masse du copolymère séquencé.

Les monomères vinylaromatiques (C_1) utiles pour la formation du copolymère élastomère (C) peuvent être choisis parmi ceux cités précédemment en tant que
20 comonomères du méthacrylate de méthyle pour former le polymère thermoplastique rigide P. On préfère le monomère styrène.

Les acrylates d'alkyle ou d'alcoxyalkyle (C_2) utilisables pour le copolymère élastomère (C) peuvent être choisis parmi ceux indiqués ci-dessus comme monomères pour
25 la formation du (co)polymère thermoplastique P constituant la matrice (A) et, en particulier, les acrylates d'alkyle en C_4 - C_{10} . Dans les acrylates d'aralkyle (C_2), le groupe alkyle peut avoir 1 à 15 atomes de carbone et le groupe cyclique (aryle) peut contenir 5, 6 ou 7 atomes de carbone. Les monomères diéniques (C_3) peuvent être choisis parmi le butadiène et les butadiènes substitués tels que l'isoprène, le chloroprène et le diméthyl-2,3 -butadiène. Ce
30 sont des monomères (C_2) et (C_3) qui apportent la propriété élastomère au copolymère C.

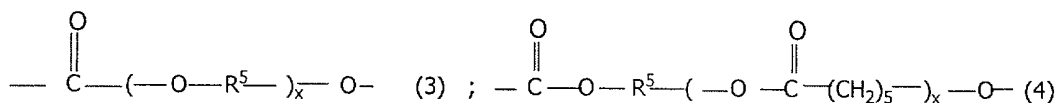
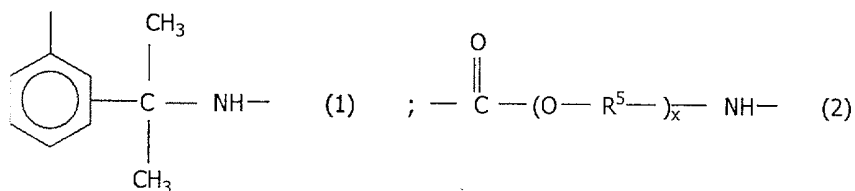
Les monomères à fonction(s) amorceur(s) pendantes(s) (C_4) entrant dans la composition du copolymère élastomère (C) peuvent être choisis notamment parmi les monomères à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques.

Comme monomères à fonction(s) amorceur(s) pendante(s) peroxydique(s), on peut
35 par exemple citer ceux décrits dans le brevet américain US-A-5475072, en particulier ceux de formule : $R^1-Q-X-R^4$ dans laquelle Q correspond à l'une des formules (a), (b) ou (c) :



dans lesquelles :

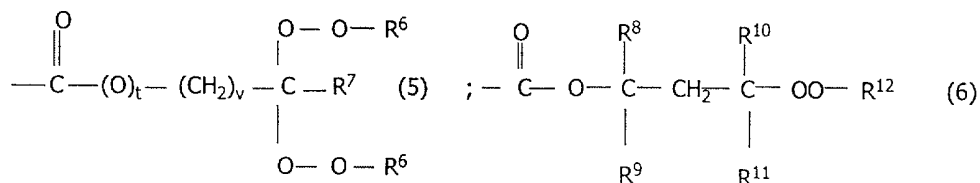
- 5 R^1 représente H, carboxy, alcoxycarbonyle en C_2-C_{19} , aryloxycarbonyle en C_7-C_{15} , t-alkylperoxycarbonyle en C_5-C_{11} , alkyle en C_1-C_{18} , alcényle en C_2-C_{18} , aryle en C_6-C_{20} ou R_4-X ;
- R^2 représente H ou alkyle en C_1-C_4 ;
- R^3 représente H, alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_{18} , à la condition que, lorsque R^3 représente $-CH_3$, R^1 et R^2 ne représentent pas tous les deux H ;
- 10 X représente une simple liaison ou un groupe divalent de formule :

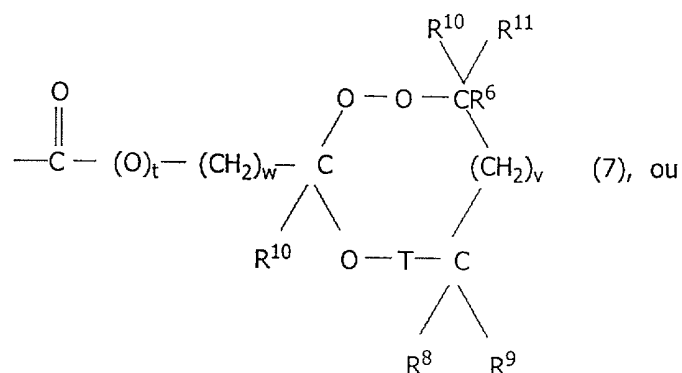


où :

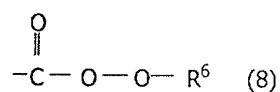
- x vaut de 0 à 10 ; et
- R^5 représente un radical alkylène en C_2-C_4 éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C_1-C_4 ;

- R^4 représente un radical de formule :





ou lorsque X a la formule (4),

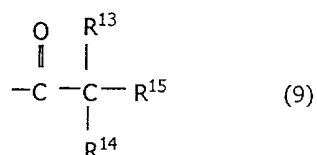


5

avec :

- $t = 0$ ou 1 ; $v = 0$ ou 2 ; $w = 1$ ou 2 ;
- T est une simple liaison ou oxy ;
- R^6 représente un radical t-alkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, t-aralkyle en $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ et t-alcynyle en $\text{C}_5\text{-C}_9$;
- R^7 , R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentent chacun un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou également dans la formule (6) et lorsque T représente une simple liaison dans la formule (7), un atome d'hydrogène ; et
- R^{12} représente un groupe t-alkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, t-aralkyle en $\text{C}_9\text{-C}_{13}$, t-alcynyle en $\text{C}_5\text{-C}_9$,

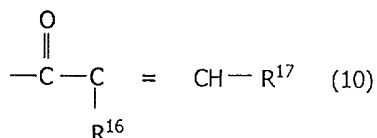
ou les structures (9), (10), (11), (12), (13) et (14) :



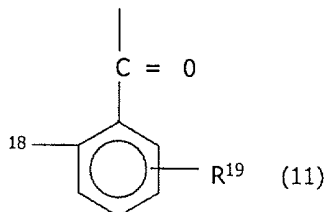
20

où R^{13} et R^{14} , identiques ou différents, représentent chacun H ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; R^{15} représente H, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_8$, aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$,

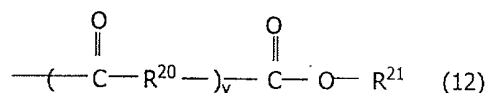
alcoxy en C₁-C₆ ou aryloxy en C₆-C₁₀ ; R¹⁴ et R¹⁵ pouvant former ensemble un radical alkylène en C₄-C₅ ;



5 où R¹⁶ et R¹⁷ représentent chacun un alkyle en C₁-C₄ ;



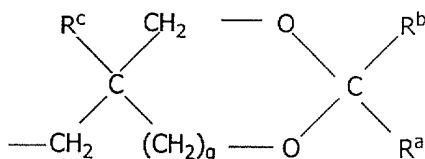
où R¹⁸ et R¹⁹ représentent chacun H, OH, F, Cl, Br, alkyle en C₁-C₄ ; alcoxy en C₁-C₄, phényle, acyloxy en C₂-C₈ ou t-alkylperoxycarbonyle en C₅-C₉ ;



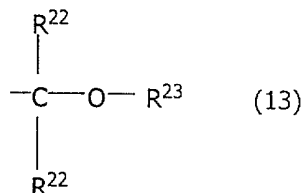
10

où R²⁰ représente alkylène en C₂-C₃ éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₄ ; 1,2-phénylène éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₄ ; carboxy, Cl, Br ou nitro ; γ = 0 ou 1 ; et R²¹ représente alkyle en C₁-C₈ éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₆ ; t-alkylperoxy en C₄-C₈, alcoxy en C₁-C₆, aryloxy en C₆-C₁₀, OH, Cl, Br, -CN ; cycloalkyle en C₅-C₁₂ substitué ou non ; hétérocyclique saturé en C₅-C₁₂, l'hétéroatome étant O ou N, substitué ou non, les substituants pour les cycles étant au moins un radical alkyle en C₁-C₄ ; ou

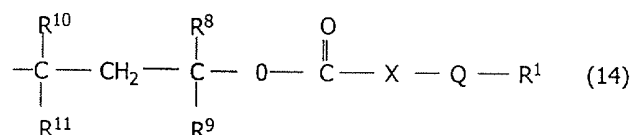
20



avec $g = 0$ ou 1 et R^a, R^b, R^c , identiques ou différents, représentant chacun H , un radical alkyle en C_1-C_8 , R^a et R^b pouvant former ensemble une chaîne alkylène en C_4-C_{11} éventuellement substituée par au moins un radical alkyle en C_1-C_5 ou phényle.

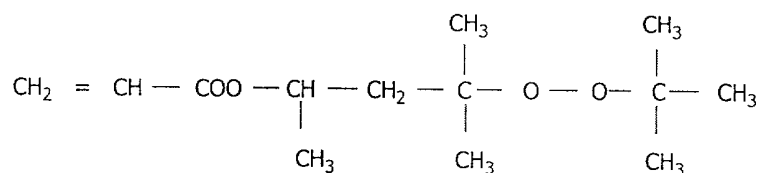


où R^{22} représente alkyle en C_1-C_4 , ou les deux R^{22} forment ensemble un radical alkylène en C_4-C_5 et R^{23} représente les groupes définis pour R^{10} ; ou

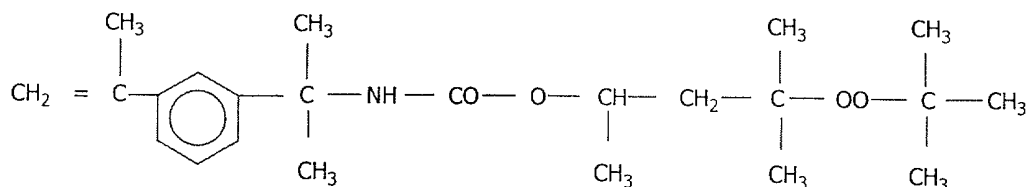


dans laquelle Q, R^1, R^8, R^9, R^{10} et R^{11} sont tels que définis ci-dessus.

A titre d'exemples particuliers de monomères à fonctions amorceurs peroxydiques pendantes, on peut citer l'acrylate de 1,3-diméthyl-3-(t-butyl peroxy)butyle, commercialisé par la société Elf Atochem North America sous la dénomination "R-240" :



ainsi que le monomère N-[1-{3-(1-méthyléthényl)phényl}-1-méthyléthyl] carbamate de 1,3-diméthyl-3-(isobutyryl-peroxy)butyle de formule :



appelé "R-240 TMI".

Le copolymère élastomère (C) doit être doté de fonctions permettant le greffage des groupes polymères thermoplastiques P et permettant la compatibilisation de l'élastomère et du polymère P formant la matrice A. La fonctionnalisation de l'élastomère (C) peut avoir lieu le long de la chaîne polymère ou bien en positions pendantes. Les monomères butadiène et butadiènes substitués, par la présence des deux doubles liaisons, permettent une fonctionnalisation à la fois le long de la chaîne polymère et en positions pendantes ; les acrylates d'alkyle permettent un greffage dans la chaîne polymère par suite de la présence d'un hydrogène labile en position α ; les monomères à fonctions amorceurs pendantes, comme les monomères à fonctions pendantes peroxydiques, permettent un greffage en positions pendantes.

Pour obtenir des compositions thermoplastiques transparentes, il est nécessaire que les indices de réfraction de la matrice thermoplastique A et de l'élastomère C soient égaux ou différents de $\Delta n \leq 0,02$.

Les compositions selon l'invention comprennent, en poids, de 50 à 85 %, de préférence 70 à 80 % de composant A, de 6 à 40 %, de préférence 10 à 40 %, et tout particulièrement de 10 à 20 % de composant B et de 2 à 15 %, de préférence 4 à 10 % de composant C.

La composition en monomères à partir de laquelle est obtenu le copolymère élastomère (C) est, notamment, la suivante, pour 100 parties en poids de la totalité de ces monomères :

- 15 à 40, de préférence 16 à 20 parties en poids de monomère(s) vinylaromatique(s) (C_1),
- 0 à 85, de préférence 40 à 82 parties en poids de monomère(s) acrylates d'alkyle, d'alcoxyalkyle ou aralkyle (C_2),
- 0 à 60, de préférence 0 à 5 parties en poids de monomères diéniques (C_3),
- et de 0 à 5, de préférence 0 à 4,5 parties en poids de monomères à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendantes(s) (C_4).

L'élastomère (C) peut également comporter au moins un agent de transfert ou agent limiteur de chaîne, introduit dans une quantité allant jusqu'à 5 % en poids, notamment jusqu'à 1 % en poids, par rapport à la totalité des monomères (C_1), (C_2), (C_3) et (C_4) utilisés pour la polymérisation dudit élastomère (C).

Ce ou ces agents de transfert, permettant le contrôle de la masse moléculaire de l'élastomère (C) qui est de préférence de 50 000 à 200 000, sont choisis notamment parmi des composés connus comme les mercaptans, comme le dodécane-thiol, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, les diterpènes monoinsaturés et l'acide thioglycolique.

La présente invention a également pour objet un premier procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que :

I. dans une première étape, on conduit à une température T_1 , une copolymérisation en solution en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, soluble dans le solvant et susceptible de déclencher la polymérisation à la température T_1 des monomères choisis parmi les monomères C_1 , C_2 , C_3 et C_4 pour obtenir le copolymère élastomère (C), les sites de greffage des monomères C_2 , C_3 et C_4 étant inertes à ladite température T_1 ;

II. dans une deuxième étape, on conduit une polymérisation, en présence de l'élastomère (C) de la première étape, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P de la matrice (A) et des groupes polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C), éventuellement en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, ledit ou lesdits monomères étant introduits à l'état pur ou dissous dans un solvant, et ladite seconde étape étant conduite à une température T_2 , qui est supérieure à T_1 et à laquelle les sites de greffage de l'élastomère (C) sont susceptibles de déclencher la polymérisation ou de déclencher le greffage des groupes polymères P,

les solvants des première et seconde étapes pouvant être identiques, et étant choisis pour que l'élastomère (C) qui se forme à la première étape, et le polymère thermoplastique P qui se forme à la seconde étape, soient solubles dans ledit solvant,

III. dans une troisième étape, on récupère des granulés qui sont formés des composants A et C,

IV. dans une quatrième étape, on mélange les granulés obtenus à l'étape III et le composant (B) à une température comprise entre 200 et 250°C pour obtenir des granulés formés des composants A, B et C.

Le ou les solvants sont choisis notamment parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150°C, par exemple le toluène ou l'éthylène.

La polymérisation de la première étape de ce premier procédé selon l'invention peut être caractérisée en outre, par le fait qu'on la conduit :

- jusqu'à un taux de solide de 10 à 80 % en poids ;
- éventuellement en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert ;
- à une température T_1 de 80-110°C.

Quant à la seconde étape, elle peut en outre être caractérisée par le fait qu'on la conduit à une température T_2 de 120-200°C, et en utilisant les ingrédients suivants :

- 1 à 40 % en poids de l'élastomère (C) obtenu à la première étape, qui est dissous dans le méthacrylate de méthyle devant former le polymère P ;
- 99 à 60 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère P,
- le cas échéant, en présence d'une quantité allant jusqu'à 60 % de solvant,

- le cas échéant, en présence d'un agent limiteur de chaînes ou agent de transfert.

La quantité d'initiateur(s) de radicaux libres varie en fonction des monomères, de la température et du mode d'addition mais, en règle générale, la quantité d'initiateur(s) varie d'environ 0,01 à 5 % en poids dans chaque stade de polymérisation sur la base du poids de la charge des monomères.

Le milieu de polymérisation à la première étape, et éventuellement à la deuxième étape, contient une quantité efficace d'au moins un initiateur connu convenable de polymérisation engendrant des radicaux libres. Les initiateurs préférés sont ceux qui sont activés thermiquement, par exemple des peroxydes tels que le t-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate, peroxyde de dibenzoyl, peroxyde de tertibutyle, t-butyl peroxydiéthylacétate ou des composés azoïques comme l'azo-bis-isobutyronitrile.

A la troisième étape, on peut récupérer les granulés formés des composants A et C, après passage de la masse polymérisée à la deuxième étape en extrudeuse ou dans un dévolatilisateur.

A la quatrième étape, on mélange les particules formées des composants A et C obtenues à la troisième étape avec le composant B (renforceur choc), par tout moyen approprié, par exemple dans un mélangeur du type Brabender, une extrudeuse monovis ou à double vis, etc.... à des températures comprises entre 200°C et 250°C.

A la fin de la première étape, il est aussi possible de récupérer les particules de copolymère élastomère (C) par précipitation ou floculation à la vapeur. Ces particules sont alors introduites dans le milieu réactionnel de la deuxième étape.

On peut ajouter à cette quatrième étape divers additifs usuels tels que des stabilisants empêchant une dégradation par oxydation par la chaleur ou par la lumière ultraviolette, des lubrifiants, colorants, pigments, charges et plastifiants.

La présente invention a également pour objet un deuxième procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie ci-dessus, caractérisée par le fait que :

I'. dans une première étape, on conduit une copolymérisation en émulsion dans un milieu aqueux, en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et d'au moins un agent émulsifiant, de monomères choisis parmi les monomères C₁, C₂, C₃ et C₄, à une température T'₁, pour obtenir une phase copolymère élastomère (C) de premier stade, les sites de greffage dudit ou desdits monomères C₂, C₃ et C₄ étant inertes à ladite température T'₁ ;

II'. dans une deuxième étape, on ajoute au milieu au moins un monomère choisi parmi ceux définis ci-dessus pour entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P et on poursuit la polymérisation en émulsion à la température T'₁, en présence éventuellement d'une nouvelle quantité d'un agent émulsifiant et d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres pour obtenir un polymère rigide de second stade, conduisant

à l'obtention de particules bicouche, la phase élastomère (C) représentant de 70 à 90 % en poids des particules bi-couches ;

III'. dans une troisième étape, on récupère lesdites particules,

5 IV'. dans une quatrième étape, on conduit une polymérisation, en présence des particules de la troisième étape et éventuellement d'un solvant et d'un initiateur engendrant des radicaux libres, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P de la matrice A et des groupes polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C), ladite quatrième étape étant conduite à une température T'_2 qui est supérieure à T'_1 , et à laquelle les sites de greffage du ou des monomères C_2 , C_3 et C_4
10 formant l'élastomère (C) sont susceptibles de déclencher la polymérisation ;

V'. dans une cinquième étape, on récupère des granulés formés de l'élastomère (C) et du composant (A) ;

VI'. dans une sixième étape, on mélange des granulés formés par les composants A et C avec le composant B à une température de 200 à 250°C pour obtenir des granulés
15 formés des composants A, B et C.

A la deuxième étape (II'), on obtient des particules de dimensions de 110 nm à 130 nm. La présence de la couche de polymère rigide du second stade permet de faciliter la récupération de particules à l'étape III', par séchage par pulvérisation par exemple.

La proportion d'émulsifiant(s) est en règle générale inférieure à 1 % en poids, étant
20 notamment comprise entre 0,1 et 0,6 % en poids, sur la base du poids total des monomères polymérisables chargés à chacun des stades (I') et (II').

Parmi les agents émulsifiants, on peut citer les savons usuels, les alkyl benzène-sulfonates tels que le dodécyl-benzène-sulfonate de sodium, les alkyl-phénoxy-polyéthylène-sulfonates, le lauryl-sulfate de sodium, les sels d'amines à longues chaînes et des sels
25 d'acides carboxyliques et sulfoniques à longues chaînes, les acides à longues chaînes comme l'acide laurique et les esters de ces acides, comme le laurate de potassium.

La quantité d'initiateur(s) de radicaux libres varie en fonction des monomères, de la température et du mode d'addition mais, en règle générale, la quantité d'initiateur(s) varie d'environ 0,01 à 5 % en poids dans chaque stade de polymérisation sur la base du poids de
30 la charge des monomères.

Le milieu de polymérisation, aux stades I' et II' contient une quantité efficace d'au moins un initiateur convenable de polymérisation engendrant des radicaux libres, qui est activé soit par la chaleur, soit par une réaction d'oxydoréduction (rédox). Les initiateurs préférés sont ceux qui sont activés thermiquement, par exemple des persulfates, comme le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). Des exemples convenables d'initiateurs solubles dans
35 l'huile et insolubles dans l'eau comprennent des associations telles que l'hydroperoxyde de cumène et le métabisulfite de sodium, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène et le

formaldéhyde-sulfoxyate de sodium, le peracétate de tertiobutyle et l'hydrosulfite de sodium, l'hydroperoxyde de cumène et le formaldéhyde-sulfoxyate de sodium.

Au stade IV', on peut utiliser des initiateurs tels que ceux cités précédemment pour le premier procédé de fabrication de la composition thermoplastique.

5 On conduit les première et seconde étapes à une température T'_1 généralement de 80 à 110°C, et la quatrième étape à une température T'_2 généralement de 120 à 200°C.

Par ailleurs, de préférence, on conduit les première, deuxième et quatrième étapes en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert. Des exemples de tels agents ont été donnés ci-dessus.

10 A la troisième étape, on peut isoler le copolymère élastomère (C) sous forme de particules à partir du latex le contenant, par toute technique connue de l'homme de l'art, telle que par coagulation ou par séchage par pulvérisation ou atomisation.

On conduit la polymérisation de la quatrième étape en utilisant généralement les ingrédients suivants :

- 15
- 1 à 40 % en poids des particules bi-couches obtenues à la troisième étape,
 - 0 à 60 % en poids de solvant, celui-ci ayant de préférence un point d'ébullition de 100 à 150°C, comme le toluène ou l'éthylbenzène ; et
 - 99 à 60 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P formant la matrice A et les groupes greffés sur l'élastomère (C).
- 20

A la cinquième étape, on récupère les granulés obtenus à la quatrième étape comme indiqué précédemment pour l'étape III du premier procédé.

Le mélange des granulés obtenus à l'étape V', (formés par les composants A et C) et des granulés de renforçateur choc (B) se fait comme indiqué précédemment, par tout moyen approprié, par exemple un mélangeur du type Brabender, une extrudeuse monovis ou à double vis, etc... à des températures variant de 200°C à 250°C.

25

Comme précédemment, le mélange peut comprendre des additifs usuels.

Par les premier et deuxième procédés de fabrication de la composition thermoplastique, on obtient des granulés qui peuvent être utilisés pour fabriquer des articles façonnés par extrusion, injection, compression. Ces articles façonnés peuvent se présenter sous la forme de plaques ou de produits moulés de formes variées.

30

Les compositions selon l'invention sont utilisables dans différents secteurs techniques, éventuellement en association avec d'autres matières thermoplastiques. Des applications envisageables pour les compositions selon l'invention, sont par exemple, des disques optiques obtenus par injection, des vitrages pour automobiles (custodes, vitre arrière) obtenus par exemple, par formage à chaud ou injection-moulage, des protections de phares obtenues par coextrusion d'une composition selon l'invention et d'une autre matière

35

thermoplastique telle que du polycarbonate, des films de protection déposés par coextrusion plaxage, surmoulage.

Dans les exemples illustrant l'invention, on prépare des compositions sous forme de granulés par mélange dans une extrudeuse double vis. Les composants utilisés sont les suivants :

Pour former le polymère P constituant le Composant A et les groupes greffés sur le composant (C) : du méthacrylate de méthyle (MAM)

Pour le Composant B, = granulés de renforteur choc tricouches ayant la composition décrite à l'exemple 2 de l'USP 3 793 402 :

un coeur formé d'un copolymère de méthacrylate de méthyle (99,8 %) et de méthacrylate d'allyle (0,2 %),

une couche intermédiaire formée de copolymère d'acrylate de butyle (79,4 %), de styrène (18,6 %) et de méthacrylate d'allyle (2 %) et

une couche externe (ou couche de compatibilisation) formée de copolymère de méthacrylate de méthyle (96 %) et d'acrylate d'éthyle (4 %),

la répartition en poids du coeur, de la couche intermédiaire et de la couche externe est, respectivement, de 30 %, 50 % et 20 %.

Les composés suivants sont utilisés, dans les exemples, pour préparer l'élastomère (C) :

Abu = acrylate de butyle

St = styrène

Bd = butadiène

R240 TMI = N-[1-{3-(1-méthyléthényl)phényl}-1-méthyléthyl]carbamate de 1,3-diméthyl-3-(isobutyryl peroxy)butyle.

Les granulés formés des composants A, B et C obtenus sont moulés par injection pour former des éprouvettes de 2 cm de largeur et de 15 cm de longueur (éprouvettes haltère à usages multiples selon la norme ISO 527/1A).

Les propriétés mécaniques de ces éprouvettes sont mesurées en utilisant les méthodes suivantes :

- Résistance au choc = Izod entaillé = ISO 180/1A

- Mesures en traction : ISO 527/1A pour le module de flexion

Ces mesures sont aussi réalisées sur des éprouvettes témoin préparées de la même manière mais ayant des compositions hors invention.

Les exemples 1 à 4 concernent la préparation d'élastomères C.

Les exemples 5 à 8 concernent la préparation de granulés formés des composants élastomère C et polymère thermoplastique A.

Les exemples 9 à 14 concernent la préparation des compositions selon l'invention comprenant les composants A, C et B (renforteur de choc).

Les exemples a) et f) concernent des compositions témoin.

Exemple 1 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St/PMMA.

Première étape :

5 Dans un réacteur de 20 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 7000 g d'eau
- 20,9 g d'acide laurique
- 5,13 g de soude.

10 Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 70°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 4 h 30 tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 2884 g d'acrylate de butyle,
- 591 g de styrène,
- 15 - 3,66 g de tert.-dodécylmercaptan (agent de transfert),
- 12,4 g de persulfate de potassium

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcents de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 20 - 989 g d'eau,
- 1,1 g de soude,
- 4,4 g d'acide laurique, et
- 32,66 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

25 Deuxième étape :

Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 976 g d'eau,
- 5,13 g de persulfate de potassium,
- 30 - 866 g de méthacrylate de méthyle, et
- 2,93 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 6,96 g de soude dans 597,4 g d'eau.

35 Le taux de solide final obtenu est de 30,52 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 128 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 2 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St-Bd/PMMA.

Première étape :

Dans un réacteur de 20 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 5 - 5144 g d'eau,
- 22,8 g d'acide laurique,
- 5,6 g de NaOH

Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 80°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 2 h 30, tout en maintenant la

- 10 température à cette valeur, un mélange de :
 - 2996 g d'acrylate de butyle,
 - 614 g de styrène,
 - 190 g de butadiène,
 - 13,6 g de persulfate de potassium
- 15 - 50 g d'eau

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcents de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 912 g d'eau,
- 20 - 1,2 g de soude,
- 4,8 g d'acide laurique, et
- 9,5 g de bisulfite de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

Deuxième étape :

- 25 Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 80°C, une préémulsion de :

- 150 g d'eau,
- 5,8 g de persulfate de potassium,
- 978,5 g de méthacrylate de méthyle, et
- 30 - 3,2 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 80°C pendant une heure après y avoir ajouté 1,9 g de soude dans 163 g d'eau.

Le taux de solide final obtenu est de 31,75 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 122 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

- 35 La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 3 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St-R240TMI/PMMA avec 3 % en poids de R240TMI.

Première étape :

Dans un réacteur de 5 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 1841 g d'eau,
- 5,7 g d'acide laurique,
- 1,40 g de NaOH

Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 70°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 4 h 30, tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 787 g d'acrylate de butyle,
- 161 g de styrène,
- 0,99 g de tert.-dodécylmercaptan,
- 30,1 g de peroxyde monomère R240 TMI,
- 75,5 g de persulfate de potassium

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcents de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 238 g d'eau,
- 0,3 g de soude,
- 1,2 g d'acide laurique, et
- 0,4 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

Deuxième étape :

Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 263 g d'eau,
- 1,45 g de persulfate de potassium,
- 244,6 g de méthacrylate de méthyle, et
- 0,8 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 1,9 g de soude dans 68 g d'eau.

Le taux de solide final obtenu est de 31,54 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 120 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 4 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St-R240TMI/PMMA avec 4,5 % en poids de R240TMI.

Première étape :

Dans un réacteur de 5 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 1841 g d'eau,
- 5,7 g d'acide laurique,
- 1,4 g de soude

Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 70°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 4 h 30, tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 787 g d'acrylate de butyle,
- 161 g de styrène,
- 0,99 g de tert.-dodécylmercaptan,
- 45,1 g de peroxyde monomère R240 TMI,
- 797 g d'eau

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcents de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 228 g d'eau,
- 0,3 g de soude,
- 1,2 g d'acide laurique, et
- 0,4 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

Deuxième étape :

Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 263 g d'eau,
- 1,47 g de persulfate de potassium,
- 248,33 g de méthacrylate de méthyle, et
- 0,8 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 1,9 g de soude dans 163 g d'eau.

Le taux de solide final obtenu est de 31,14 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 112 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 5

Dans un réacteur de 20 l équipé d'un agitateur mécanique et maintenu à une température de 15°C, on introduit un mélange composé de :

- 5500 g de méthacrylate de méthyle,
- 5 - 4000 g de toluène, et
- 27,5 g de 1-dodécane thiol

On y ajoute ensuite 500 g de l'élastomère obtenu à l'exemple 2. Après la dissolution totale de l'élastomère, le mélange est transféré dans un réacteur en inox de volume utile de 16 litres équipé d'une double enveloppe, d'un agitateur mécanique et d'un système d'évacuation et de granulation. Après le transfert, on rajoute 2,2 g de peroxyde de di-
10 terbutyle (commercialisé par la Société Aldrich sous la dénomination "TRIGONOX B") (amorceur de polymérisation) et 5,5 g d'octadécyl-3-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-phényl)propionate (antioxydant) vendu sous la dénomination "IRGANOX 1076" par la Société Ciba Geigy.

15 On porte le mélange à 125°C avec le cycle de température suivant : 45 mn pour porter le mélange de la température ambiante à 100°C, 1 heure à 110°C, 2 heures à 120°C et 1 heure à 125°C. Le taux de conversion est de 85 %.

Ensuite, le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

20

Exemple 6

On opère comme à l'exemple 5, en utilisant :

- 6500 g de méthacrylate de méthyle,
- 3000 g de toluène,
- 25 - 26 g de 1-dodécane thiol,
- 500 g d'élastomère de l'exemple 4,
- 6,5 g de "IRGANOX 1076",
- 2,6 g de "TRIGONOX B".

Le taux de conversion est de 100 %.

30 Le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

Exemple 7

On opère comme à l'exemple 5, en utilisant :

- 35 - 4400 g de méthacrylate de méthyle,
- 3200 g de toluène,
- 22 g de 1-dodécane thiol,
- 160 g d'élastomère de l'exemple 1,

- 240 g de l'élastomère de l'exemple 3,
- 4,4 g de "IRGANOX 1076",
- 1,76 g de "TRIGONOX B".

Le taux de conversion est de 82,5 %.

- 5 Le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

Exemple 8

On opère comme à l'exemple 5, en utilisant :

- 10
- 6300 g de méthacrylate de méthyle,
 - 3000 g de toluène,
 - 700 g d'élastomère copolymère styrène-butadiène (40 %/60 % en poids) vendu sous la dénomination BL6533 par la Société Bayer,
 - 25,2 g de 1-dodécaneethiol,
- 15
- 2,04 g de "TRIGONOX B",
 - 6,3 g de "IRGANOX 1076".

Le taux de conversion est de 86,5 %.

Le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

20

Exemples 9 à 14

On a mélangé des granulés formés des composants A (polymère thermoplastique) et C (élastomère) obtenus aux exemples 5 et 6 avec des granulés de composant B indiqué précédemment dans les proportions indiquées dans le tableau 1 en utilisant une extrudeuse double vis du type Haake, la température variant de 230°C à 250°C entre la zone d'alimentation en granulés et la filière.

On obtient des joncs que l'on coupe pour obtenir des granulés.

On prépare les éprouvettes par moulage par injection des granulés obtenus en utilisant une machine d'injection Arburg, le diamètre de la vis étant de 25 mm, le volume injecté de 39 cm³ et la force de fermeture de 35 Mpa avec le profil de température variant de 240°C à 250°C et une température de moule de 50°C.

Les valeurs de module de flexion (Mpa) et de résistance au choc (kJ/m²) sont aussi indiquées au tableau 1.

Exemples (a) à (d) : témoin

On mélange dans les mêmes conditions qu'aux exemples 9 à 14, des granulés de produit Orogas V825T[®] de la Société Atoglas Europe SAS qui sont constitués de copolymère de MAM (99 % en poids) et d'acrylate d'éthyle (1 % en poids) de masse moléculaire

moyenne en poids de 90000 g/mole environ et des granulés de composant B indiqué précédemment.

Les quantités de chacun des composants et les valeurs du module de flexion (MPa) et de résistance au choc (kJ/m²) sont indiquées au tableau 2.

5

Exemples (e) et (f) : témoin

On forme à partir des granulés des exemples 5 et 6 respectivement, qui sont formés de composants A et C, des éprouvettes par le procédé indiqué aux exemples 9 à 14, et on mesure le module de flexion et la résistance au choc.

10

Les résultats sont indiqués au tableau 2.

On peut noter que, comme indiqué dans les exemples témoins (a) à (d), l'ajout d'un composé renforçateur choc usuel à un polymère thermoplastique en PMMA, permet d'augmenter la résistance au choc, mais diminue le module de flexion.

15

On remarque qu'avec les compositions selon l'invention, l'association du polymère thermoplastique A (PMMA), du renforçateur choc (B) et de l'élastomère (C) tel que décrit dans la présente invention, permet d'obtenir un bon compromis des valeurs de résistance au choc et de module de flexion. On peut noter en particulier qu'à l'exemple 9, avec seulement 10 % de composant B et 9 % du copolymère élastomère C, on obtient des valeurs de résistance au choc et de module de flexion supérieures à celles obtenues avec une composition composant A PMMA (80 %) et composant B (20 %) - exemple (c).

20

TABLEAU 1

EXEMPLES	COMPOSITIONS			MODULE DE FLEXION (MPa)	CHOC IZOD ENTAILLE (kJ/m ²)
	A	C	B		
9	Granulés Ex.5 PMMA 81 %	Abu/St/Bd 9 %	10 %	2780	5,5
10	Granulés Ex.5 72 %	8 %	20 %	2500	7,6
11	Granulés Ex.5 54 %	6 %	40 %	2076	10,5
12	Granulés Ex.6 PMMA 55,7 %	Abu/St/TMI 4,3 %	40 %	2097	8,7
13	Granulés Ex.6 74,3 %	5,7 %	20 %	2624	4,6
14	Granulés Ex.6 83,5 %	6,5 %	10 %	2874	3,0

TABLEAU 2 : comparatif

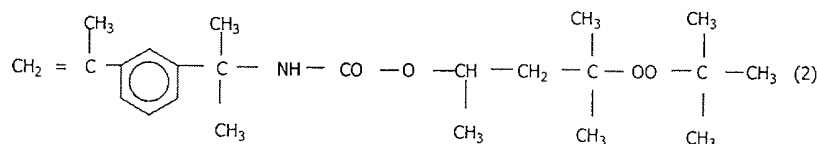
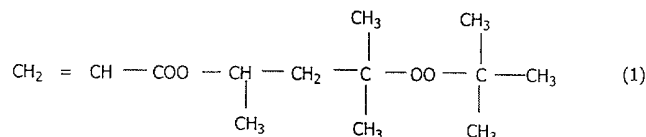
EXEMPLES	COMPOSITIONS			MODULE DE FLEXION (MPA)	CHOC IZOD ENTAILLE (kJ/m ²)
	A	C	B		
(a)	100 %	-	-	3450	2,2
(b)	90 %	-	10 %	2990	2,23
(c)	80 %	-	20 %	2639	3,19
(d)	60 %	-	40 %	2100	4,54
(e)	Granulés Ex.5		-	3220	2,6
	90 %	10 %			
(f)	Granulés Ex.6		-	3210	2,5
	93 %	7 %			

REVENDICATIONS

1. Compositions thermoplastiques résistantes au choc comprenant :
 - A) une matrice de polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique rigide P contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle, et
 - 5 B) au moins un additif renforçateur choc caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un copolymère élastomère (C) contenant des sites de greffage situés au moins sur des chaînes pendantes et obtenu à partir d'au moins un monomère (C₁) vinylaromatique et d'au moins un monomère choisi parmi les monomères C₂, 10 les acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₅, les acrylates d'alcoxyalkyle en C₁-C₄, les acrylates d'aralkyle, les diènes (C₃) et les monomères (C₄) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendantes, ledit copolymère (C) étant greffé par des groupes polymères thermoplastiques P et étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules de dimension 10 nm 15 à 500 nm pouvant avoir une morphologie gouttelettes, monoinclusion du type capsules et/ou multi-inclusion du type salamis.
2. Composition conforme à la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids, de 50 à 85 %, de préférence de 70 à 80 % de composant A, de 6 à 40 %, de préférence 10 à 40 %, tout particulièrement 20 10 à 20 % de composant B et de 2 à 15 %, de préférence 4 à 10 % de composant (C).
3. Composition conforme à l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le composant (A) comprend, en poids, 51 à 100 %, de préférence 80 à 99 % de motifs méthacrylate de méthyle et 0 à 49 %, de préférence 1 à 20 % 25 en poids de motifs comonomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.
4. Composition conforme à la revendication 3, caractérisée en ce que les comonomères à insaturation éthylénique sont choisis parmi les monomères acryliques, méthacryliques et vinylaromatiques.
- 30 5. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 et 4, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique P formant la matrice (A) et le polymère thermoplastique P de greffage du copolymère élastomère (C) sont du poly(méthacrylate de méthyle) homopolymère.
- 35 6. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les monomères entrant dans la composition du copolymère élastomère (C) sont le styrène pour (C₁), des acrylates d'alkyle en C₄-C₁₀ pour (C₂), le butadiène pour (C₃), des monomères à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques pour (C₄).

7. Composition thermoplastique selon la revendication 6, caractérisée en ce que les monomères (C₄) sont à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques, choisis notamment parmi :

5



8. Composition conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composant C, copolymère élastomère, est formé pour 100 parties en poids de monomères C₁, C₂, C₃ et C₄ de :

10

- ☐ 15 à 40 parties en poids, de préférence 16 à 20 de C₁
- ☐ 0 à 85 parties en poids, de préférence 40 à 82 de C₂
- ☐ 0 à 60 parties en poids, de préférence 0 à 5 de C₃
- ☐ 0 à 5 parties en poids, de préférence 0 à 4,5 de C₄

9. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le copolymère élastomère (C) comporte au moins un agent de transfert ou agent limiteur de chaîne, introduit dans une quantité allant jusqu'à 5 % en poids, notamment jusqu'à 1 % en poids, par rapport aux monomères C₁, C₂, C₃, C₄ utilisés pour la polymérisation de l'élastomère.

15

10. Composition thermoplastique selon la revendication 9, caractérisée en ce que le ou les agents de transfert sont choisis parmi les mercaptans, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, les diterpènes monoinsaturés et l'acide thioglycolique.

20

11. Compositions selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le composant (B) est formé par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère ou un copolymère composite multicouche comprenant au moins une couche élastomère.

25

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que la séquence élastomère du copolymère séquencé est constituée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylate d'alkyle ou d'aralkyle.

30

13. Compositions selon la revendication 11 caractérisée en ce que la couche élastomère du copolymère composite est formée par un polymère dérivant de

monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle éventuellement de comonomères à insaturation éthylénique, de monomères de réticulation et/ou de greffage.

- 5 14. Compositions selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que le composant (C) est choisi dans le groupe formé par les copolymères acrylate de butyle/styrène/butadiène, les copolymères acrylate de butyle/styrène/monomère peroxydique et les copolymères styrène/butadiène.
- 15 15. Procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que :
 - 10 (I) dans une première étape, on conduit à une température T_1 , une copolymérisation en solution, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, soluble dans le solvant et susceptible de déclencher la polymérisation à la température T_1 des monomères choisis parmi les monomères C_1 , C_2 , C_3 et C_4 , pour obtenir un élastomère (C), les sites de greffage des monomères C_2 , C_3 et C_4 étant inertes à ladite température T_1 ;
 - 15 (II) dans une deuxième étape, on conduit une polymérisation, en présence de l'élastomère (C) de la première étape, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P de la matrice A et des groupes thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C), éventuellement en
 - 20 présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, ledit ou lesdits monomères étant introduits à l'état pur ou dissous dans un solvant, et ladite seconde étape étant conduite à la température T_2 , qui est supérieure à T_1 et à laquelle les sites de greffage du ou des monomères C_2 , C_3 et C_4 sont susceptibles de déclencher la polymérisation, ou de déclencher le greffage des
 - 25 groupes polymères P,
 les solvants des première et seconde étapes pouvant être identiques, et étant choisis pour que l'élastomère (C) qui se forme à la première étape, et le polymère thermoplastique P qui se forme à la seconde étape, soient solubles dans ledit solvant.
 - 30 (III) Dans une troisième étape, on récupère des granulés formés de composants A et C.
 - (IV) Dans une quatrième étape, on mélange les granulés obtenus à partir de l'étape III et le composant B à une température comprise entre 200 et 250 °C pour obtenir des granulés formés des composants A, B et C.
 - 35 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que le ou les solvants sont choisis parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150°C.
 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le solvant est le toluène ou l'éthylbenzène.

18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que l'on conduit la polymérisation de la première étape jusqu'à un taux de solide de 10 à 80 % en poids.
- 5 19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape et, éventuellement la deuxième étape, en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape, et, éventuellement la deuxième étape, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, en quantité de 0,01 à 5 % en poids sur la base du poids de la charge des monomères présents choisis parmi C_1 , C_2 , C_3 et C_4 .
- 15 21. Procédé selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape à une température T_1 de 80-110°C, et la seconde étape à une température T_2 de 120-200°C.
22. Procédé selon l'une des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que l'on conduit la polymérisation de la deuxième étape en utilisant les ingrédients suivants :
- 20 ☐ 1 à 40 % en poids de l'élastomère (C) obtenu à la première étape ; et
- ☐ 60 à 99 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P,
- le cas échéant en présence d'une quantité allant jusqu'à 60 %.
- 25 23. Procédé selon l'une des revendications 15 à 22 caractérisé en ce que à la quatrième étape, le mélange des granulés formés des composants A et C et du composant B a lieu en extrudeuse à une température comprise entre 200 et 250°C.
24. Procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que :
- 30 (I') dans une première étape, on conduit une copolymérisation en émulsion, dans un milieu aqueux, en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et d'au moins un agent émulsifiant, de monomères choisis parmi les monomères C_1 , C_2 , C_3 et C_4 , à une température T'_1 , pour obtenir un copolymère élastomère (C) de premier stade, les sites de greffage C_2 , C_3 et C_4 étant inertes à ladite température T'_1 ;
- 35 (II') dans une deuxième étape, on ajoute au milieu au moins un monomère choisi parmi ceux définis pour entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P, et on poursuit la polymérisation en émulsion à T'_1 , en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et éventuellement d'une nouvelle quantité d'un agent émulsifiant, pour obtenir

un polymère rigide de second stade, conduisant à l'obtention de particules bicouche, la phase élastomère (C) représentant de 70 à 90 % en poids de particules bicouches.

(III') dans une troisième étape, on récupère lesdites particules ;

5 (IV') dans une quatrième étape, on conduit une polymérisation en présence des particules de la troisième étape et, éventuellement, d'un solvant et d'un initiateur de radicaux libres, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P de la matrice A et des groupes polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C), ladite quatrième

10 étape étant conduite à une température T'_2 , qui est supérieure à T'_1 et à laquelle les sites de greffage du ou des monomères C_2 , C_3 et C_4 susceptibles de déclencher la polymérisation ;

(V') dans une cinquième étape, on récupère les granulés formés du composant élastomère C et du composant A ;

15 (VI') dans une sixième étape, on mélange des granulés formés des composants A et C avec le composant B à une température comprise entre 200 et 250 °C pour obtenir des granulés formés des composants A, B et C.

25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que à l'étape II', on obtient des particules de dimension comprise entre 110 nm et 130 nm.

20 26. Procédé selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisé par le fait que la proportion d'émulsifiant est inférieure à 1 % en poids, notamment comprise entre 0,1 et 0,6 % en poids, sur la base du poids total des monomères polymérisables chargés à chacun des stades (I') et (II').

25 27. Procédé selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisé par le fait que la quantité d'initiateur de radicaux libres est de 0,01 à 5 % en poids dans chacun des stades (I') et (II') et éventuellement au stade (IV') sur la base du poids de la charge des monomères.

30 28. Procédé selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisé par le fait que l'on conduit les première et deuxième étapes à une température T'_1 de 80 à 110°C, la quatrième étape à une température T'_2 de 120 à 200 °C.

29. Procédé selon l'une des revendications 24 à 28, caractérisé par le fait que l'on conduit les première, deuxième et quatrième étapes en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert.

35 30. Procédé selon l'une des revendications 24 à 29, caractérisé par le fait que le solvant de la quatrième étape est choisi parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150°C, comme le toluène ou l'éthylbenzène.

31. Procédé selon l'une des revendications 24 à 30 caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation de la quatrième étape en utilisant les ingrédients suivants :
- 5
- 1 à 40 % en poids des particules bicouches obtenues à la troisième étape,
 - 0 à 60 % en poids de solvant ; et
 - 60 à 99 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du polymère thermoplastique P.
- 10
32. Procédé selon l'une des revendications 24 à 31, caractérisé en ce que à la sixième étape, on mélange les granulés formés des composants A et C obtenus à l'étape (V'), avec le composant B pour obtenir des granulés formés des composants A, B et C.
33. Tout article façonné obtenu par moulage notamment par injection, extrusion ou compression au moyen de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 14.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2804439

N° d'enregistrement
national

FA 585227
FR 0001281

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	LOVELL P A ET AL: "STUDIES OF RUBEER-TOUGHENED POLY(METHYL METHACRYLATE):1. PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES OF BLEND OF POLY(METHYL METHACRYLATE) WITH MULTIPLE-LAYER TOUGHENING PARTICLES" POLYMER,GB,JORDAN HILL, OXFORD, vol. 34, no. 1, 1993, pages 61-69, XP000390974 ISSN: 0032-3861 * le document en entier * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 octobre 2000		Schueler, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			