

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 81 07529

⑤④ Composition thermoplastique de moulage à base de poly(oxyphénylène).

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 71/04; C 08 K 5/52; C 08 L 23/16, 25/02.

②② Date de dépôt 15 avril 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 15 avril 1980, n° 140.579.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 13-11-1981.

⑦① Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Glenn Dale Cooper et Gim Fun Lee, Jr.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Catherine, Getsco,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

Le terme de résine de poly(oxyphénylène) caractérise un groupe de polymères bien connu que l'on peut préparer par des procédés catalytiques ou non-catalytiques divers. Certains poly(oxyphénylènes) sont décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 306 874, 3 306 875, 3 257 357 et 3 257 358. Dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 306 874 et 3 306 875, on prépare les poly(oxyphénylènes) par une réaction de couplage oxydant qui consiste à faire passer un gaz contenant de l'oxygène dans une solution de réaction d'un phénol et d'un complexe métal-amine utilisé comme catalyseur. On trouvera d'autres descriptions concernant des procédés de préparation de poly(oxyphénylènes) dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 356 761, 3 337 499, 3 219 626, 3 342 892, 3 344 166, 3 384 619, 3 440 217 et dans le brevet du Royaume Uni n° 1 291 609, et des descriptions concernant des catalyseurs à base de métaux qui ne renferment pas d'amines dans des brevets comme les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 442 885 (cuivre-amidines); 3 573 257 (alcoolate ou phénolate de métal); 3 455 880 (chélates de cobalt); etc. Dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 257 357 et 3 257 358, on prépare les poly(oxyphénylènes) en faisant réagir l'ion phénolate correspondant avec un initiateur, comme un sel de peroxyacide, un peroxyacide, un hypohalogénure, etc., en présence d'un agent complexant. On trouve des descriptions concernant des procédés non-catalytiques, comme des procédés d'oxydation à l'aide d'oxyde de plomb, d'oxyde d'argent, etc. dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 382 121. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 383 435 décrit des compositions de poly(oxyphénylènes) et de résines de styrène.

Dans le brevet tchécoslovaque n° 165 110, on décrit des compositions d'une résine de poly(oxyphénylène); de polystyrène ou de polystyrène hautement résistant aux chocs; et d'un copolymère éthylène-propylène, de polyisobutylène ou d'un copolymère d' α -oléfine. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 943 191; 4 101 503; 4 101 504; 4 101 505 et 4 102 850 décrivent tous des compositions qui comprennent une résine de poly(oxyphénylène) et une résine alcénylaromatique

modifiée au caoutchouc EPDM inter-polymérisé.

On a trouvé que si on combinait une composition d'une
résine de poly(oxyphénylène) et d'un phosphate de triaryle ou
une composition d'une résine de poly(oxyphénylène) et d'une
5 résine alcényl aromatique modifiée à l'EPDM, on obtenait une
composition présentant une résistance aux chocs Izod sur
éprouvette entaillée accrue, et une résistance aux chocs
Gardner accrue.

La résistance aux chocs accrue des compositions de
10 l'invention est inattendue parce que lorsqu'on combine du
caoutchouc d'éthylène-propylène avec une résine de styrène
modifiée au polybutadiène (hautement résistanté aux chocs),
on obtient une composition présentant des propriétés de ré-
sistance aux chocs amoindries.

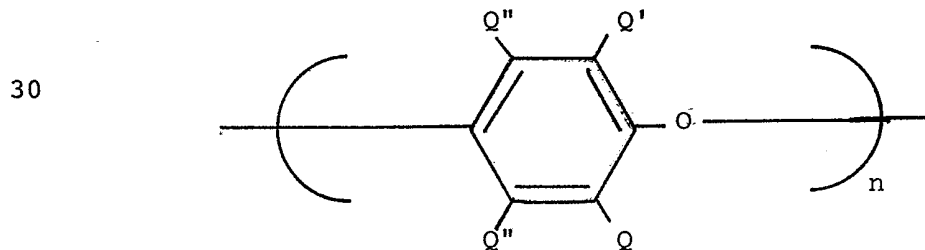
15 Cette invention a donc principalement pour objet de
mettre au point des compositions de résines de poly(oxyphé-
nylène) résistantes aux chocs.

Les compositions de l'invention comprennent:

- 20 a. une résine de poly(oxyphénylène);
b. un caoutchouc d'éthylène-propylène; et
c. un agent de modification de la résistance aux chocs
choisi dans le groupe constitué par:

- (i) un phosphate de triaryle;
25 (ii) une résine alcénylaromatique modifiée à l'EPDM; et
(iii) une combinaison de (i) et de (ii).

Les résines de poly(oxyphénylène) sont des polymères
renfermant des motifs répondant à la formule:

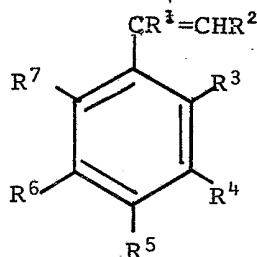


35 dans laquelle Q est choisi dans le groupe constitué par l'hy-
drogène, les radicaux hydrocarbonés, les radicaux hydrocarbonés
halogénés ayant au moins 2 atomes de carbone entre l'atome

d'halogène et le noyau phényle, les radicaux oxyhydrocarbonés et les radicaux oxyhydrocarbonés halogénés ayant au moins deux atomes de carbone entre l'atome d'halogène et le noyau phényle, Q' et Q" peuvent représenter les mêmes radicaux que Q, et en plus un halogène, à condition que Q et Q' soient tous deux dépourvus d'atome de carbone tertiaire et n représente un nombre entier au moins égal à 50.

La résine de poly(oxyphénylène) la plus recommandée est une résine de poly(oxydiméthyl-2,6-phénylène-1,4) présentant un indice limite de viscosité compris entre environ 0,30 dl/g et environ 0,65 dl/g mesuré dans le chloroforme à 30°C.

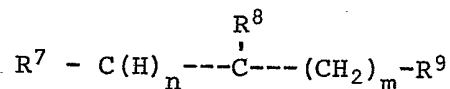
La résine alcénylaromatique modifiée à l'EPDM aura au moins 25% de ses motifs dérivés de monomères répondant à la formule:



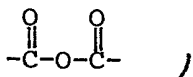
dans laquelle R¹ et R² sont choisis dans le groupe constitué par les groupes alkyles ou alcényles inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et l'hydrogène; R³, R⁴ et R⁵ sont choisis dans le groupe constitué par les groupes chloro, bromo, l'hydrogène et les radicaux alkyles (inférieurs) ayant de 1 à 6 atomes de carbone; R⁶ et R⁷ sont choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène et les groupes alkyles et alcényles (inférieurs) ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou R⁶ et R⁷ peuvent être reliés entre eux par des groupes hydrocarbyles pour former un groupe naphyle. Le styrène est le composé alcénylaromatique le plus recommandé.

On peut copolymériser un anhydride cyclique α,β -insaturé avec le composé vinylaromatique. On peut représenter

ces composés par la formule:



5 dans laquelle les tirets représentent une simple ou une double liaison carbone-carbone, R^7 et R^8 , pris ensemble, représentent une liaison

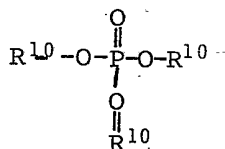


10 R^9 est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les radicaux vinyle, alkyles, alcényles, alkylcarboxyliques ou alcénylcarboxyliques ayant de 1 à 12 atomes de carbone, n est égal à 1 ou à 2, selon la position de la double liaison
15 carbone-carbone, et m représente un nombre entier compris entre 0 et environ 10. On peut utiliser des quantités d'anhydrides comprises entre 0 et 1 partie en poids par partie en poids de résine alcénylaromatique. On peut citer comme exemples d'anhydrides, l'anhydride maléïque, l'anhydride citra-
20 conique, l'anhydride itaconique, l'anhydride aconitique, etc.

Les résines alcénylaromatiques modifiées à l'EPDM, que l'on peut utiliser dans la présente invention sont décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 101 503; 4 101 504 et 4 101 505. La résine alcénylaromatique modifiée
25 à l'EPDM la plus recommandée est le polystyrène modifié à l'éthylène propylène éthylidène-5 norbornène-2.

On peut préparer les caoutchoucs d'éthylène propylène conformément au procédé décrit dans Encyclopedia of Polymer Science and Tech. (Encyclopédie de la science et de la technique des polymères), Vol. 6, pages 363-364; et dans les références qu'elle cite.
30

On peut utiliser, parmi les phosphates de triaryle, les composés répondant à la formule générale:



35

dans laquelle R¹⁰ est indépendamment choisi dans le groupe constitué par les radicaux phényles, naphtyles, alkylphényles, dans lesquels le groupe alkyle renferme de 1 à 6 atomes de carbone, et alkylnaphtyles dans lesquels le groupe alkyle renferme de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer, parmi des exemples classiques, le phosphate de triphényle, le phosphate de tritolyle, le phosphate de tri-isopropyle ou leurs mélanges d'isomères.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre de 65 à 95 parties en poids, et, de préférence de 70 à 90 parties en poids d'une résine de poly(oxyphénylène); de 2 à 15 parties en poids, et, de préférence, de 4 à 7 parties en poids d'un caoutchouc d'éthylène-propylène et de 5 à 35 parties en poids d'un phosphate de triaryle. Les compositions de l'invention peuvent aussi comprendre de 20 à 80 parties en poids, et de préférence de 30 à 70 parties en poids d'une résine de poly(oxyphénylène); de 80 à 20 parties en poids, et, de préférence de 70 à 30 parties en poids d'une résine alcénylaromatique modifiée à l'EPDM; de 2 à 15 parties en poids, et de préférence de 4 à 7 parties en poids d'un caoutchouc d'éthylène-propylène et de 0 à 15, et de préférence de 3 à 15 parties en poids d'un phosphate de triaryle.

Si on le souhaite, on peut ajouter des charges de renforcement à la composition, en quantité efficace, comprise par exemple entre 1 et 40 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition totale, ces charges de renforcement étant constituées par des fibres de verre, du quartz, des fibres métalliques, de la wollastonite, ou les charges indiquées dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 080 351, colonnes 3 et 4. On peut également utiliser en plus des charges non renforçatrices, des ignifugeants comme ceux que décrit le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 833 535.

On peut préparer les compositions thermoplastiques de moulage en mélangeant les composants au tonneau avec ou sans agents de renforcement, stabilisants, pigments, charges, ignifugeants, plastifiants ou auxiliaires d'extrusion appropriés. On peut extruder les composants mélangés ou les découper en

pastilles, et on peut mouler les pastilles pour obtenir n'importe quelle forme voulue.

EXEMPLE 1

5 On a extrudé une composition témoin de 585 g de poly (oxydiméthyl-2,6 phénylène-1,4)¹; 165 g de phosphate de triphényle; 3,8 g de phosphite de tridécyle; 1,1 g de sulfure de zinc et 1,1 g d'oxyde de zinc dans une extrudeuse à double vis de 28 mm et on a moulé les pastilles extrudées sous la
10 forme d'éprouvettes standards dans un appareil de moulage par injection à vis Newbury de 85 g. On a préparé de la même manière une autre composition analogue qui comprenait également 40 g d'un copolymère de caoutchouc d'éthylène-propylène².

On a également préparé une seconde composition témoin en utilisant le procédé décrit précédemment et en employant
15 425 g de résine de poly(oxydiméthyl-2,6 phénylène-1,4); 75 g de phosphate de triphényle; 2,8 g de phosphite de tridécyle; 0,9 g de sulfure de zinc et 0,9 g d'oxyde de zinc. On a préparé une autre composition analogue qui comprenait également 25 g d'un copolymère de caoutchouc d'éthylène-propylène.

20 Les propriétés de la composition moulée sont indiquées dans le tableau 1 de la page 7.

EXEMPLE 2

On a préparé une série de compositions, comme on l'a décrit dans l'exemple 1. Chacune des compositions contenait
25 50 parties de poly(oxydiméthyl-2,6-phénylène-1,4) de l'exemple 1; 50 parties d'une résine de styrène particulière; 3 parties de phosphate de triphényle; 1 partie de phosphite de tridécyle; 0,15 partie de sulfure de zinc; 0,15 partie d'oxyde de zinc et différentes quantités d'un caoutchouc d'éthylène-
30 propylène (de l'exemple 1).

TABLEAU 1

Rapport en poids poly(oxyphénylène): Caoutchouc d' phosphate de éthyl.-propyl. triphenyle	% en poids	Allongt %	Limite d'élasticité en traction daN/mm ²	Résistance aux		Temp. de fléchisse- ment sous charge (°C)	Brillant
				chocs Izod (Joules/cm d'encoches)	chocs Gardner (Joules)		
A*	0	87	7,3034	0,48	36,72	108,3	60
B	5,3	86	6,4766	1,55	42,37	107,8	62
C*	0	76	8,3369	0,80	3,39	136,7	37
D	5,3	87	7,7857	1,39	25,42	135	52

* témoin

1. Poly(oxyphénylène) de General Electric Company présentant un indice limite de viscosité d'environ 0,47 dl/g dans CHCl₃ à 30°C.

2. Vistalon 702 (Exxon), copolymère d'éthylène et de propylène contenant environ 75 moles pour cent d'éthylène.

TABLEAU 2

	<u>Résine de styrène</u>	<u>Caoutchouc éthylène- propylène (parties pour cent)</u>	<u>Résistance aux chocs Izod (joules/cm d'encoche)</u>	<u>Résistance aux chocs Gardner (joules)</u>
E	homopolystyrène ¹	0	0,32 - 0,37	< 0,56
F	"	2	0,37	1,69
G	"	5	6,93	1,69
H	"	8	0,80	1,69
I	Résine de styrène modifiée à l'EPDM ²	0	0,85 - 0,91	< 0,56
J	"	2	0,91	1,69
K	"	5	1,49	1,69
L	"	8	1,55	1,13
M	Résine de styrène modifiée au poly- butadiène ³	0	1,87 - 2,19	28,25
N	"	2	2,46	27,12
O	"	5	2,51	2,82
P	"	8	1,87	1,13

1. Dylène 8 G

2. Taflite 925

3. Foster Grant 834

On peut voir que l'addition de 2 parties de caoutchouc d'éthylène-propylène pour 100 parties de la composition a peu ou pas d'effet sur la résistance aux chocs Izod des compositions de poly(oxydiméthyl-2,6 phénylène-1,4) et d'homopolymère de styrène ou de polystyrène modifié à l'EPDM. L'addition de 5 parties de caoutchouc d'éthylène-propylène pour 100 parties de la composition augmente nettement la résistance aux chocs, mais on n'obtient pas d'amélioration supplémentaire nette si on porte la teneur en caoutchouc d'éthylène-propylène à 8 parties pour cent, ce qui montre que la quantité optimum de caoutchouc d'éthylène propylène est comprise entre 4 et 7 parties pour cent. L'effet du caoutchouc d'éthylène propylène sur la résine de styrène modifiée au polybutadiène est irrégulier; 2 parties pour cent augmentent la résistance aux chocs Izod mais n'ont pas d'action sur la résistance aux chocs Gardner; 5 parties pour cent augmentent la résistance aux chocs Izod mais diminuent la résistance aux chocs Gardner; 8 parties pour cent diminuent à la fois la résistance aux chocs Izod et la résistance aux chocs Gardner.

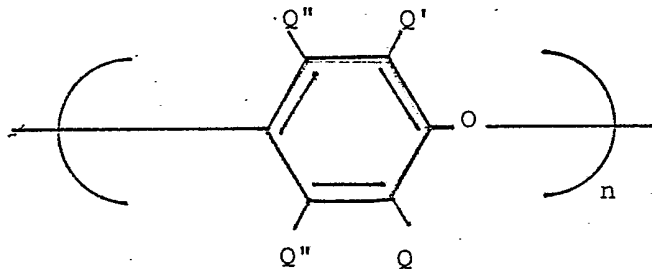
REVENDEICATIONS

1. Composition thermoplastique de moulage, caracté-
risée en ce qu'elle comprend:

- 5 a. une résine de poly(oxyphénylène);
b. un caoutchouc d'éthylène-propylène; et
c. un agent de modification de la résistance aux chocs
choisi dans le groupe constitué par:
- 10 (i) un phosphate de triaryle;
(ii) une résine alcénylaromatique modifiée à
l'EPDM; et
(iii) une combinaison de (i) et de (ii).

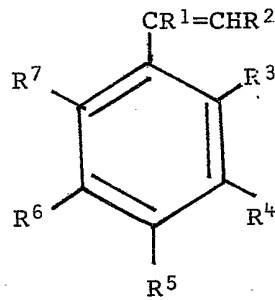
2. Compositions thermoplastique de moulage selon la
revendication 1, caractérisée en ce que la résine de poly
(oxyphénylène) renferme des motifs répondant à la formule:

15



25 dans laquelle Q est choisi dans le groupe constitué par l'hy-
drogène, les radicaux hydrocarbonés, les radicaux oxy hydro-
carbonés, les radicaux hydrocarbonés halogénés et les radicaux
oxyhydrocarbonés halogénés, sachant qu'il y a au moins deux
atomes de carbone entre l'atome d'halogène et le noyau phényle,
30 Q' et Q'' peuvent représenter les mêmes radicaux que Q, et en
plus, un halogène, à condition que Q et Q' soient tous deux
dépourvus d'atome de carbone tertiaire et n représente un nom-
bre entier au moins égal à 50.

35 3. Composition thermoplastique de moulage selon la
revendication 2, caractérisée en ce que la résine alcénylaro-
matique modifiée à l'EPDM a au moins 25% de ses motifs déri-
vés d'un monomère alcénylaromatique répondant à la formule:



5

10

dans laquelle R^1 et R^2 sont choisis dans le groupe constitué par l'hydrogène et les radicaux alkyles ou alcényles inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; R^3 , R^4 et R^5 sont choisis dans le groupe constitué par les groupes chloro, bromo, l'hydrogène et les groupes alkyles inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; et R^6 et R^7 peuvent être reliés entre eux par des groupes hydrocarbyles pour former un groupe naphthyle.

4. Composition thermoplastique de moulage selon la revendication 3, caractérisée en ce que le monomère alcénylaromatique est le styrène.

5. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le caoutchouc EPDM est un caoutchouc d'éthylène propylène éthylidène-5-norbornène-2.

6. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine de poly(oxyphénylène) est une résine de poly(oxydiméthyl-2,6 phénylène-1,4).

7. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de modification de la résistance aux chocs est le phosphate de triphényle.

8. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'agent de modification de la résistance aux chocs est composé d'un phosphate de triaryle et d'une résine de styrène modifiée à l'EPDM.

35

9. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme encore une quantité efficace d'une charge de renforcement.

5 10. Composition thermoplastique de moulage selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme encore une quantité efficace d'un agent ignifugeant.