



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C08L 77/00 // (C08L 77/00 C08L 23:08, 23:08)	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 86/ 06397 (43) Date de publication internationale: 6 novembre 1986 (06.11.86)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR86/00135 (22) Date de dépôt international: 22 avril 1986 (22.04.86) (31) Numéro de la demande prioritaire: 85/06105 (32) Date de priorité: 23 avril 1985 (23.04.85) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A. [FR/FR]; Tour Aurore, Place des Reflets, F-92080 Paris la Défense - Cédex 5 (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : GUERDOUX, Lionel [FR/FR]; 5, résidence le Toupin, F-76170 Lillebonne (FR). (74) Mandataire: DUBOST, Thierry; Service Propriété Industrielle, Société Chimique des Charbonnages, B.P. No 57, F-62670 Mazingarbe (FR).		(81) Etats désignés: AU, BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: MULTIPHASE THERMOPLASTIC COMPOSITIONS AND ARTICLES OBTAINED THEREFROM		
(54) Titre: COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES MULTIPHASES ET ARTICLES OBTENUS		
(57) Abstract		
<p>Compositions comprising from 50 to 95% by weight of at least one polyamide resin, and from 5 to 50% by weight of at least one ethylene polymer containing from 0.9 to 16% in moles % of units derived from maleic anhydride and/or from at least one alkyl acrylate or methacrylate of which the alkyl group has from 1 to 6 atoms of carbon. Said ethylene polymer is present in the form of a mixture of ethylene/alkyl (meth)acrylate copolymer (A) and ethylene/maleic anhydride/alkyl (meth)acrylate terpolymer (B), the weighting ratio (A)/(B) being comprised between 1/3 and 3. Application to the obtention of articles having an improved impact resistance.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Compositions comprenant de 50 à 95% en poids d'au moins une résine polyamide, et de 5 à 50% en poids d'au moins un polymère d'éthylène contenant de 0,9 à 16% en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique et/ou d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone. Ledit polymère d'éthylène est présent sous forme d'un mélange de copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle (A) et de terpolymère éthylène/anhydride maléique/(méth)acrylate d'alkyle (B), le rapport pondéral (A)/(B) étant compris entre 1/3 et 3. Application à l'obtention d'articles possédant une résistance au choc améliorée.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT Autriche	GA Gabon	MR Mauritanie
AU Australie	GB Royaume-Uni	MW Malawi
BB Barbade	HU Hongrie	NL Pays-Bas
BE Belgique	IT Italie	NO Norvège
BG Bulgarie	JP Japon	RO Roumanie
BR Brésil	KP République populaire démocratique de Corée	SD Soudan
CF République Centrafricaine	KR République de Corée	SE Suède
CG Congo	LI Liechtenstein	SN Sénégal
CH Suisse	LK Sri Lanka	SU Union soviétique
CM Cameroun	LU Luxembourg	TD Tchad
DE Allemagne, République fédérale d'	MC Monaco	TG Togo
DK Danemark	MG Madagascar	US Etats-Unis d'Amérique
FI Finlande	ML Mali	
FR France		

COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES MULTIPHASES ET ARTICLES OBTENUS.

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques multiphases à propriété au choc améliorée et des articles obtenus à partir desdites compositions.

5 Des compositions à matrice de polyamides et de polymères éthyléniques sont déjà connues pour leur résistance au choc.

En particulier, le document EP-A-096.264 décrit un matériau à haute résistance à l'impact contenant :

(A) un nylon thermoplastique ayant une viscosité relative de 2,5 à 5, et
10 (B) de 5 à 60% en poids, par rapport à (A), d'un copolymère ternaire non réticulé constitué de :

(a) 55 à 79,5% en poids d'éthylène,

(b) 20 à 40% en poids d'au moins un (méth)acrylate d'alkyle primaire ou secondaire, et

15 (c) 0,5 à 8% en poids d'un monomère fonctionnellement acide (par exemple l'anhydride maléique).

On connaît également le document EP-A-072.480 qui décrit une composition résistante à l'impact comprenant de 50 à 90% en poids de polyamide, de 1 à 45% en poids d'une résine ionomère éthylénique et de 0,5 à 40% en
20 poids d'un copolymère éthylénique élastomérique.

Enfin le document US-A-3.373.223 décrit un alliage polymère essentiellement constitué de 25 à 90% en poids de polyoléfine, 5 à 70% en poids de polyamide et 1 à 10% en poids d'un copolymère éthylène/acide (méth)acrylique.

25 Cependant, bien que ces compositions présentent une résistance au choc améliorée comparativement à la matrice de polyamide employée seule, cette amélioration reste cependant insuffisante pour de nombreuses applications nécessitant une résistance au choc excellente.

Le but de la présente invention consiste donc à obtenir des compositions thermoplastiques multiphases présentant une excellente résistance au
30 choc, notamment à basse température.

Un premier objet de la présente invention concerne des compositions comprenant de 50 à 95 % en poids d'au moins une résine polyamide et de
5 à 50 % en poids d'au moins un polymère d'éthylène contenant de 0,9 à 16 %
35 en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique et/ou d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone, caractérisées en ce que ledit polymère d'éthylène est présent sous forme d'un mélange de copolymère éthylène/(méth) acrylate d'alkyle (A) et de terpolymère éthylène/anhydride maléique/(méth) acrylate d'alkyle (B), le
40 rapport pondéral (A)/(B) étant compris entre 1/3 et 3.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention le copolymère (A) comprend de 3 à 20 % en moles de motifs dérivés de l'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et a un indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73) compris entre 1 et 50 dg /min. Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention le terpolymère (B) comprend de 0,3 à 2 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléïque et de 0,3 à 3 % en moles de motifs dérivés d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et a un indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73) compris entre 1 et 50 dg/min.

On a en effet trouvé que les compositions à matrice de polyamide et à composés polyoléfiniques connues jusqu'à présent présentaient une résistance au choc améliorée mais encore insuffisante pour certaines applications. La demanderesse a trouvé que l'utilisation en tant que polymère d'éthylène d'un mélange de 25 à 75 % d'un copolymère tel que défini précédemment et de 75 à 25 % d'un terpolymère tel que défini précédemment permettait d'améliorer de façon surprenante et notable la résistance au choc des compositions connues jusqu'à présent, notamment à basse température.

Suivant l'invention, on entend par résine polyamide, de façon connue, une résine produite par condensation de quantités équimolaires d'un acide dicarboxylique saturé contenant de 4 à 12 atomes de carbone avec une diamine, la diamine contenant de 4 à 14 atomes de carbone. On peut utiliser un excès de diamine de manière à obtenir un excès de groupes terminaux amine par rapport aux groupes terminaux carboxyle dans le polyamide. Des exemples de polyamides comprennent le polyhexaméthylène adipamide (nylon 66), le polyhexaméthylène sébacamide (nylon 610) et le polyhexaméthylène dodécanoamide (nylon 612), les polyamides produits par décyclisation de lactames, c'est-à-dire le polycaprolactame, le poly-(lactame laurique), le poly-(acide 11 amino-undécanoïque), le bis(para-aminocyclohexyl) méthane dodécaneamide. Il est possible aussi d'utiliser dans la présente invention des polyamides préparés par condensation d'au moins deux des polymères ci-dessus ou de leurs constituants. Ces résines ont une masse moléculaire d'au moins 5000 et, de préférence un point de fusion supérieur ou égal à 200°C.

On peut encore incorporer dans les compositions des stabilisants, des agents de démoulage, des lubrifiants, des accélérateurs de cristallisation, des plastifiants, des pigments, des colorants ou des charges minérales. Selon une variante il est ainsi possible de rigidifier les compositions décrites ci-dessus en y ajoutant une proportion importante de charges minérales, avantageusement jusqu'à 50 parties en poids d'au moins une charge minérale pour 100 parties en poids du total de résine polyamide, de copo-

lymère et de terpolymère. La charge minérale pulvérulente ou à l'état de fibres ou plaquettes peut, par exemple, être choisie parmi les fibres de verre, les billes de verre, le mica, le talc, les argiles, les aluminates et silicates, par exemple de calcium, l'alumine, l'hydrate d'alumine, le noir de carbone, les fibres de carbone ou de bore, l'amiante, les oxyde, hydroxyde, carbonate et sulfate de magnésium ou de calcium, les oxydes de fer, antimoine, zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, la bentonite, la terre de diatomées, le kaolin, la silice telle le quartz, le feldspath.

La composition objet de la présente invention est obtenue de façon connue par toute technique de mélangeage à l'état fondu telle que, par exemple, l'extrusion, le travail sur mélangeur interne.

Un second objet de la présente invention concerne des articles obtenus à partir d'au moins une composition décrite précédemment. Ces articles peuvent être obtenus par toutes méthodes conventionnelles utilisées dans l'industrie des thermoplastiques, notamment des articles moulés par injection, ou obtenus par extrusion (film, tuyaux, plaques, fibres,...)

Les compositions thermoplastiques multiphases obtenues dans le cadre de la présente invention possèdent une résistance au choc notablement améliorée qui les rendent particulièrement intéressantes pour toute application exigeant cette qualité, notamment dans le secteur des industries automobile et électronique, des appareils à usage domestique ou industriel, des articles de sport.

Les exemples non limitatifs sont fournis ci-après pour illustrer l'invention.

La norme utilisée pour définir la résistance au choc Charpy (exprimée en kilojoules par mètre carré) est la norme ISO R 179, sur éprouvette entaillée 4 x 6 x 50 mm³. (Eprouvette type 2C). Les parties sont des parties en poids.

Exemple 1 (comparatif)

On considère une première composition témoin constituée de 80 parties de polyamide 6 commercialisé par la Société BASF sous la marque commerciale "Ultramid B3" et de 20 parties d'un copolymère éthylène/acrylate d'éthyle d'indice de fluidité égal à 10,5 dg/min., dont la proportion en moles d'acrylate d'éthyle est égale à 7,3 %. Le mélange est effectué sur une extrudeuse TROESTER (D=60mm ; L/D=27) à une vitesse de 25 tours/min. et à une température de 275°C. La composition obtenue est ensuite injectée sur machine NETSTAL à une température dans le fourreau de 280°C ; la durée du cycle d'injection est de 18 secondes et la pression d'injection de 800 bars. La température du moule est de 20°C. Les résistances au choc R_C

obtenues sont exprimées en kJ/m^2 en fonction de la température T exprimée en °C, dans le Tableau ci-après.

Exemple 2 (comparatif)

- On prépare selon les conditions opératoires de l'exemple 1 une composition témoin constituée de :
- 5 - 80 parties du polyamide 6 utilisé à l'exemple 1
 - 20 parties de terpolymère d'indice de fluidité égal à 5,2 dg/min. comprenant 1,7 % en moles d'acrylate d'éthyle et 0,8 % en moles d'anhydride maléïque.

10 La composition obtenue présente une résistance au choc Charpy R_C exprimée en kJ/m^2 en fonction de la température T en °C, dans le Tableau ci-après.

Exemple 3

- On mélange selon les conditions opératoires de l'exemple 1 :
- 15 - 80 parties de polyamide 6 utilisé à l'exemple 1
 - 20 parties d'un polymère constitué d'une moitié par le copolymère utilisé à l'exemple 1 et pour l'autre moitié par le terpolymère utilisé à l'exemple 2.

20 La composition obtenue présente une résistance au choc Charpy R_C exprimée en kJ/m^2 en fonction de la température T en °C, dans le Tableau ci-après.

Exemple 4 (comparatif)

- On prépare selon les conditions opératoires de l'exemple 1 une composition témoin constituée de :
- 25 - 80 parties de polyamide 66 commercialisé par la Société BASF sous la marque commerciale "Ultramid A3"
 - 20 parties du copolymère utilisé à l'exemple 1.

30 La composition obtenue présente une résistance au choc Charpy R_C exprimée en kJ/m^2 en fonction de la température T en °C, dans le Tableau ci-après.

Exemple 5 (comparatif)

- On prépare selon les conditions opératoires de l'exemple 1 une composition témoin constituée de :
- 80 parties de polyamide 66 utilisé à l'exemple 4
 - 35 - 20 parties du terpolymère utilisé à l'exemple 2

La composition obtenue présente une résistance au choc Charpy R_C exprimée en kJ/m^2 en fonction de la température T en °C, dans le tableau ci-après.

Exemple 6

On mélange selon les conditions opératoires de l'exemple 1 :

- 80 parties de polyamide 66 utilisé à l'exemple 4
- 20 parties d'un polymère constitué d'une moitié par le copolymère utilisé à l'exemple 1 et pour l'autre moitié par le terpolymère utilisé à l'exemple 2.

La composition obtenue présente une résistance au choc Charpy R_C exprimée en kJ/m^2 en fonction de la température T en $^{\circ}\text{C}$, dans le tableau ci-après.

TABLEAU
Valeurs obtenues pour R_C

T	Exemple					
	1	2	3	4	5	6
20	8,7	15,9	27,9	n.d	n.d	n.d
0	7,6	15,0	18,5	4,0	7,5	10,0
-10	6,4	13,9	15,8	3,9	6,4	8,5
-20	6,3	12,6	14,4	3,9	5,3	6,8
-30	6,3	10,5	12,4	n.d	n.d	5,9
-40	n.d	9,0	10,4	n.d	n.d	5,9

n.d = non déterminé

REVENDEICATIONS

1. Compositions comprenant de 50 à 95 % en poids d'au moins une résine polyamide, et de 5 à 50 % en poids d'au moins un polymère d'éthylène contenant de 0,9 à 16 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique et/ou d'au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle dont le groupe alkyle a de 1 à 6 atomes de carbone, caractérisées en ce que ledit polymère d'éthylène est présent sous forme d'un mélange de copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle (A) et de terpolymère éthylène/anhydride maléique/(méth)acrylate d'alkyle (B), le rapport pondéral (A)/(B) étant compris entre 1/3 et 3.

2. Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le copolymère (A) comprend de 3 à 20 % en moles de motifs dérivés de l'acrylate ou méthacrylate d'alkyle et a un indice de fluidité compris entre 1 et 50 dg/min.

3. Compositions selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées en ce que le terpolymère (B) comprend de 0,3 à 2 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique et de 0,3 à 3 % en moles de motifs dérivés d'un acrylate ou méthacrylate d'alkyle et a un indice de fluidité compris entre 1 et 50 dg/min.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre jusqu'à 50 parties en poids d'au moins une charge minérale pour 100 parties en poids du total de résine polyamide, de copolymère et de terpolymère.

5. Articles obtenus à partir d'au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 86/00135

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ : C 08 L 77/00/(C 08 L 77/00, 23:08, 23:08)		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 08 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A, 0096264 (BASF) 21 December 1983, see example 22; claims; cited in the application	1-5
Y	Chemical Abstracts, Vol. 101, No. 22, 26 November 1984, Columbus, Ohio (US) see page 41, abstract 193080m, & JP, A, 5991148 (MITSUI PETRO-CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 25 May 1984	1-5
A	Chemical Abstracts, Vol. 88, No. 8, 20 February 1978, Columbus, Ohio (US) see page 43, abstract 51741s, & JP, A, 77117351 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) 30 March 1976	
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
22 July 1986 (22.07.86)		27 August 1986 (27.08.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 86/00135 (SA 12925)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/08/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

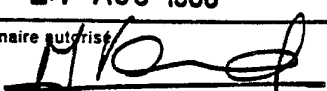
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0096264	21/12/83	DE-A- 3220380	01/12/83
		US-A- 4554320	19/11/85

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 86/00135

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : C 08 L 77/00// (C 08 L 77/00, 23:08, 23:08)		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	C 08 L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
Y	EP, A, 0096264 (BASF) 21 décembre 1983, voir exemple 22; revendications (citée dans la demande)	1-5
--		
Y	Chemical Abstracts, volume 101, no. 22, 26 novembre 1984, Columbus, Ohio (US) voir page 41, abrégé 193080m, & JP, A, 5991148 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 25 mai 1984	1-5
--		
A	Chemical Abstracts, volume 88, no. 8, 20 février 1978, Columbus, Ohio (US) voir page 43, abrégé 51741s, & JP, A, 77117351 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO.LTD.) 30 mars 1976	

<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
22 juillet 1986	27 AUG 1986	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN MOL 	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 86/00135 (SA 12925)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13/08/86

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0096264	21/12/83	DE-A- 3220380	01/12/83
		US-A- 4554320	19/11/85

Pour tout renseignement concernant cette annexe :
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82