

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27077

(54) Composition de polycarbonate chargée avec de la wollastonite.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 69/00; B 29 C 1/00; C 08 K 3/34, 5/15.

(22) Date de dépôt..... 19 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 20 décembre 1979, n° 105.724.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 4-9-1981.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Fred Frank Holub et Gerald Fred Macke.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Catherine GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

N

La présente invention concerne des résines de polycarbonates chargées avec des particules de wollastonite ayant des caractéristiques superficielles améliorées.

On a pendant longtemps utilisé des particules de
5 wollastonite comme matériau de charge dans la fabrication de compositions de moulage thermoplastiques (Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978 McGraw-Hill Inc. New York, N.Y.) page 183 et suivantes. En utilisant ces particules, qui sont bon marché, les formulateurs de compositions de moulage
10 thermoplastiques ont trouvé que c'était un moyen pour obtenir une diminution importante du coût de leurs compositions de moulage avec au plus une diminution mineure des propriétés physiques principales des pièces moulées obtenues. Cependant, cette industrie demande présentement des particules qui
15 provoqueraient une diminution moindre des propriétés physiques, et la présente invention concerne ce problème.

La wollastonite est un minéral naturel (un métasilicate de calcium du groupe des pyroxanes, qui est hydrophyle. Lors de son concassage, il fournit des particules de formes
20 aciculaires qui sont résistantes à la chaleur et à l'abrasion. Les particules dont la longueur est comprise entre 1 micron et 1000 microns (et de préférence entre 1 micron et 40 microns), constituent la fraction utilisée comme charge dans la formulation des compositions thermoplastiques de moulage.

25 On a maintenant découvert que la surface des particules de wollastonite porte des sites réactifs et que l'affinité des ces particules pour les résines de polycarbonate aromatiques est améliorée lorsqu'on a traité les particules avec un composé aryl époxy comme cela sera décrit plus particulièrement ci-dessous, afin de fournir des particules avec
30 une surface qui est passive.

On a également découvert que les revêtements de ces particules ainsi traitées sont thermostables en ce sens qu'ils ne semblent pas se décomposer dans une gamme de températures
35 (204°C à 288°C), températures auxquelles à généralement lieu l'homogénéisation des compositions de moulage à base de polycarbonates aromatiques.

On n'est pas encore totalement certain de la nature des sites réactifs mentionnés précédemment de la manière dont ces composés aryl époxy désactivent ces sites ou passivent la surface des particules et de la cause de l'affinité améliorée des particules traitées pour les polymères de polycarbonate aromatique, et on ne voudrait se lier par aucune théorie.

Dans son aspect le plus large, par conséquent, la présente invention fournit des polycarbonates aromatiques en combinaison avec comme charge de nouvelles particules de wollastonite, ces particules portant à l'état combiné une quantité petite mais efficace, dans la gamme de 0,01 % à 10% du poids des particules, d'un composé aryl époxy en tant qu'agent améliorant le module et d'autres propriétés de la composition thermoplastique.

L'invention fournit en outre, une composition de moulage thermoplastique, dans laquelle un polycarbonate aromatique est le composant structural principale et la composition a une teneur répartie uniformément, allant d'environ 0,1 % à 400% du poids de ce polymère, des particules de wollastonite traitées décrites ci-dessus

Pour des raisons de commodité, le composé aryl époxy sur les particules sera décrit comme étant combiné avec celles-ci, et il faudra comprendre que ce terme décrit cette combinaison, qu'elle soit du type réaction, liaison hydrogène absorption ou autres.

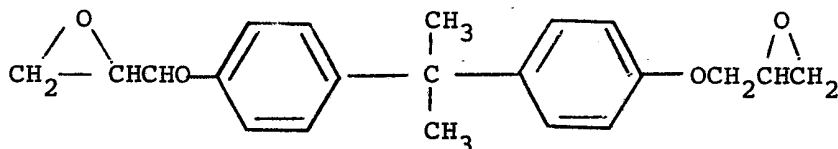
Les composés aryl époxy avec lesquels on traite les particules de wollastonite, sont des composés aryl époxy monomériques ou polymériques, qui peuvent être déposés sur les particules à l'état fluide et qui se combinent avec les particules afin de rendre leur surface passive ou inerte. Deux ou plus groupes époxy peuvent être présents. Dans le cas des polymères, la densité de groupes époxy sera comprise entre 0,1 et 4 groupes époxy par motif fonctionnel.

Des polymères convenables comprennent ceux préparés à partir des produits de condensation phénol-formaldéhyde d'état-A et de l'épichlorhydrine, et le polymère linéaire préparé à partir de p-vinylphénol et d'épichlorhydrine. le cycle aryle

peut être un cycle phényle, naphthalène, ou phénanthrène.

En pratique, le produit de réaction monomérique de l'épichlorhydrine avec du bisphénol-A ayant pour formule théorique :

5



10

est recommandé, car ce composé est aisément préparé à partir de matériaux bon marché, et a une densité d'époxy de 2. Il est disponible par exemple auprès de Dow Chemical Co, sous la marque DER 332.

15

Il est avantageux d'utiliser l'agent de traitement époxy avec un excès modéré (10% à 20%), pour assurer que pratiquement toutes les surfaces de toutes les particules sont rendues passives. La quantité en excès nécessaire dans ce but varie d'un échantillon de wollastonite à un autre et avec la densité

20

d'époxy de l'agent de traitement. La quantité en excès minimum dans tous les cas est par conséquent déterminée le plus commodément en faisant une série d'essais en laboratoire. L'extraction de la wollastonite sèche, traitée avec un solvant inerte pour le composé époxy révèle que la quantité de composé époxy retenue par la wollastonite est petite et se trouve habituellement dans la gamme de 0,01% à 3% du poids sec des particules. Evidemment, alors, le revêtement peut être monomoléculaire ou même moindre, et dans tous les cas, est très mince.

30

On peut utiliser n'importe quel procédé d'application du composé époxy à particules de wollastonite qui assure une répartition uniforme de l'agent sous forme d'un revêtement fluide sur les surfaces de particules et qui fournissent des conditions dans lesquelles le composé époxy peut se combiner avec des

35

cycles actifs sur les surfaces des particules. Ainsi, un procédé utilisable consiste à chauffer un lot de particules de wollastonite à une température à laquelle

l'agent de traitement est fluide et ensuite à ajouter l'agent de traitement et la wollastonite dans un mélangeur par extrusion d'un type classique qui assure un cisaillement. Le mélangeage lent s'effectue sur une longue période pour assurer le revêtement complet des particules et la passivation des sites actifs sur celles-ci.

Un procédé plus rapide consiste à employer un liquide inerte volatil comme solvant et vecteur de l'agent de traitement. Selon ce procédé, on dissout l'agent de traitement dans une petite quantité d'un solvant approprié et on ajoute la solution au lot de wollastonite à traiter, puis on ajoute assez de solvant supplémentaire pour fournir une bouillie de toute consistance voulue. On ajoute de préférence suffisamment de solvant de sorte que l'on obtienne une phase liquide continue. On effectue de préférence le mélange à température ambiante. On enlève ensuite le solvant en utilisant le vide afin de déposer le composé époxy uniformément sur les particules, après quoi on chauffe de l'eau à une température de réaction (habituellement comprise entre 24°C et 93°C) et on laisse vieillir jusqu'à ce que le composé époxy se soit combiné avec les sites actifs mentionnés précédemment.

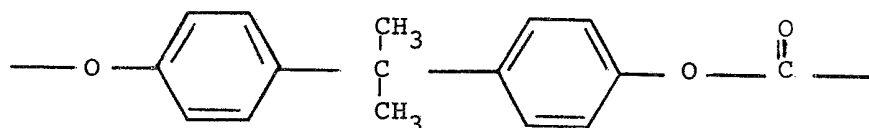
En suivant l'un ou l'autre des procédés, tout excès (non combiné) d'agent époxy peut être éliminé. Ceci peut se faire en extrayant le lot avec un solvant inerte, de préférence à une température élevée pour faciliter la séparation de l'excès des particules. Dans la plupart des cas, cependant, et en particulier lorsque seulement un petit excès d'agent de traitement est présent, l'étape d'élimination n'est pas nécessaire, car l'excès se dissout dans le polymère structural fondu ou se décompose ou se volatilise pendant l'étape d'homogénéisation. Dans tous les cas, il semble que de laisser l'excès n'ayant pas réagi de composé époxy dans le lot de charge n'a pas d'effet néfaste sur la résistance mécanique et la résistance au choc des pièces moulées à partir de la composition.

Parmi les polymères de polycarbonate aromatique convenant comme composant structural pour les compositions de

moulage de la présente invention, on peut citer ceux décrits dans Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.10 New York, pages 710-764.

Les polycarbonates polyaromatiques recommandés sont représentés par le polymère connu sous la marque Lexa (fabriqué par la General Electric Company, Pittsfield, Mass.) qui est composé essentiellement de motifs dérivés de bisphénol-A et de phosgène et qui a pour formule théorique :

10



15

Sont également utiles les dérivés di- et tétrabromo et les dérivés di- et tétraméthyl de celui-ci.

En outre, l'homme de l'art pourra aisément substituer des mélanges des polycarbonates avec des résines compatibles classiques, des copolymères polycarbonates - esters, des copolymères polycarbonates siloxanes, et analogues. On pourra se référer à la littérature mentionnée précédemment.

Les composés époxy et les polymères structuraux mentionnés ci-dessus peuvent être utilisés en mélange avec d'autres polymères respectivement semblables qui sont maintenant connus ou qui pourraient être trouvés ultérieurement. Des composés époxy sont décrits dans l'ouvrage Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol.6 Interscience, New York, 1967, pages 209-271.

Les compositions de la présente invention peuvent et habituellement contiennent un ou plusieurs ingrédients auxiliaires qui sont habituellement présents dans les compositions de moulage actuelles du commerce. Ces ingrédients comprennent des pigments ; des absorbeurs UV ; des ignifugeants de tout type convenable y compris le diphénylsulfone-3 sulfonate de potassium et le trichloro-2,4,5 benzène sulfonate de sodium, des plastifiants, des charges supplémentaires, des agents

moissants ; des renforçateurs fibreux, par exemple, des fibres de verre et d'amiante.

Les proportions auxquelles on utilise ces ingrédients auxiliaires et leur manière d'homogénéisation avec le polymère
5 ou les polymères structuraux sont classiques et ne font pas partie de la présente invention.

Après l'étape d'homogénéisation, les compositions de la présente invention peuvent être préparées sous forme de produits particuliers, s'écoulant librement, homogènes, par ex-
10 trusion d'une masse fondue contenant le polycarbonate aromatique, la charge et les ingrédients auxiliaires sous la forme de brins, refroidissement des brins jusqu'à solidification, et broyage des brins à la taille de particules voulues. Le produit résultant peut être fourni directement à une machine
15 de moulage par injection et compression.

EXEMPLE

On a revêtu de la wollastonite aciculaire, ayant une répartition granulométrique comprise entre 1 micron et 40 microns, avec le produit de réaction de 2 moles d'épichlohydrine et de 1 mole de bisphénol-A connu sous la dénomination
20 DER 332. et produit par la Société Dow Chemical Co. On réalise le revêtement par le procédé suivant :

1. On place 50 grammes de wollastonite dans un ballon à fond rond de 500 ml auquel on ajoute 5 g de DER 332 et 100 ml
25 de dichlorométhane.

2. On agite la bouillie résultante pour assurer le mouillage complet de la charge.

3. On relie le ballon à un vide et on l'immerge partiellement dans un bain d'huile minérale.

30 4. Alors que l'on fait tourner continuellement le ballon, on chasse la masse de dichlorométhane sous vide ; et l'on rompt périodiquement les aggrégats.

5. Après élimination du dichlorométhane, on amène le bain d'huile à 200°C, et on le maintient à cette température pendant
35 30 minutes.

6. On enlève le contenu du ballon et tout aggrégat restant est brisé, conduisant à une charge s'écoulant librement.

Le poids d'époxyde revêtu sur la charge de wollastonite est de 10 parties pour 100 parties en poids de charge revêtue.

Dans une extrudeuse à 249°C, on mélange à l'état fondu, 100 parties en poids d'une résine de polycarbonate aromatique de bisphénol-A et de phosgène, connu sous la désignation Lexan-100 et produite par la General Electric Co, et 10 parties en poids de charge de wollastonite revêtue avec de la résine époxy. On réduit l'extrudat en granulés de moulage. Il a une viscosité de fusion KI de 4210 (6 minutes) et 3430 (12 minutes).

Des éprouvettes sont moulées par injection à partir de la composition dans une machine de moulage par injection à vis de 38,35 g à 299°C. (cylindre).

Les propriétés physiques observées sont les suivantes :

15	Résistance à la traction, daN/mm ²	6,9
	Allongement à la rupture %	16
	Résistance à la flexion, daN/mm ²	9,3
	Module daN/mm ²	263,3
20	Résistance aux chocs Izod sur éprouvettes entaillées kg m/m	0,210.

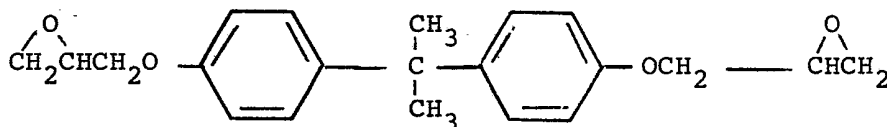
L'allongement est néanmoins meilleur que pour le polycarbonate renforcé par du verre. Le module est élevé. Une telle composition convient particulièrement pour la fabrication de boîtiers d'appareils photographiques.

L'homme de métier pourra de lui-même trouver de nombreuses variantes à la présente invention. Par exemple, au lieu de 10 parties, on peut en utiliser 40, et en utilisant des solvants, 100, 200 , 300 et 400 parties en poids de charge revêtue pour 100 parties en poids de polycarbonate aromatique ; ces compositions sont convenables pour le moulage par compression. On peut substituer une résine novolaque époxydée au bisphénol-A époxydé. On peut remplacer le polycarbonate de bisphénol-A et de phosgène en tout ou en partie avec un polycarbonate de tétraméthyl bisphénol-A et de phosgène, ou de tétrabromobisphénol-A et de phosgène, ou des polycarbonates correspondants ou un copolyester de carbonate de l'acide adipique, de bisphénol-A et de phosgène ou un copolymère de bisphénol-A, de phosgène et d'un dérivé siloxane et analogues.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend une résine de polycarbonate aromatique et une quantité efficace, améliorant le module et l'état de surface, de particules de wollastonite utilisée comme charge, portant à l'état combiné une quantité petite mais efficace, comprise entre 0,01% et 10%, du poids de ces particules, d'un composé aryl époxy en tant qu'agent améliorant l'affinité de ces particules pour le polycarbonate aromatique.

2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé aryl époxy est un condensat d'épichlorohydrine et de bisphénol-A ayant pour formule théorique :



3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le poids de composé aryl époxy est compris entre 0,1 et 10% du poids de particules.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules sont de forme aciculaire.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules ont une taille comprise entre 1 et 1000 microns.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules ont pratiquement aucun sites superficiels actifs.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ces particules comportent essentiellement du composé aryl époxy qui ne soit pas non combiné.

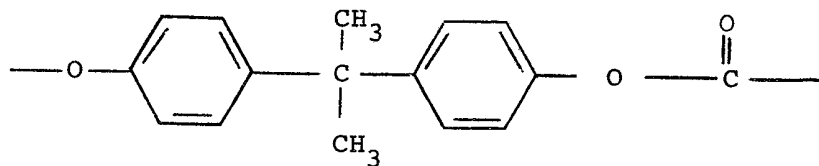
8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une teneur uniformément répartie dans la gamme de 0,1% à 400% par rapport au poids du polymère, de particules de wollastonite comme charge.

9

9. Composition de moulage selon la revendication 8, caractérisée en ce que le polymère structural aromatique thermoplastique est un polycarbonate essentiellement composé de motif répondant à la formule théorique :

5

10



10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le poids de ces particules est compris entre 0,1% et 20% du poids du polymère.