

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.11.99.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.06.01 Bulletin 01/22.

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) : LACROIX CHRISTOPHE et
BOUILLOUX ALAIN.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 POLYESTERS THERMOPLASTIQUES A PROPRIETES CHOC AMELIOREES ET COMPOSITIONS DE
MODIFIANTS CHOC.

57 La présente invention concerne des polyesters ther-
moplastiques comprenant, en poids, le total étant 100%:

. 60 à 99 % de polyester thermoplastique,

. 1 à 40 % de modifiant choc comprenant:

(a) un copolymère (A) coeur - écorce,

(b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les co-
polymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide car-
boxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et
d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,

(c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1)
de l'éthylène et d'un (meth) acrylate d'alkyle, les copolymè-
res (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth) acrylique éven-
tuellement neutralisés et leurs mélanges.

La présente invention concerne aussi une composition
de modifiants choc qu'on peut ajouter dans les polyesters
thermoplastiques pour améliorer leurs propriétés choc et
comprenant les constituants (A), (B) et (C).

Elle est particulièrement utile pour le PET et le PBT.



POLYESTERS THERMOPLASTIQUES À PROPRIÉTÉS CHOC AMÉLIORÉES ET COMPOSITIONS DE MODIFIANTS CHOC

5

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne des polyesters thermoplastiques à propriétés choc améliorées et des compositions de modifiants choc.

10

Les polyesters thermoplastiques tels que le PBT(polybutylène téréphtalate) et le PET(polyéthylène téréphtalate) possèdent d'excellentes propriétés de stabilité dimensionnelle, de résistance thermique ou de résistance chimique et qui sont utilisées dans les domaines électriques, électroniques ou automobiles. Cependant, à haute température, au cours des opérations de transformation, une diminution du poids moléculaire du polymère peut survenir conduisant à une diminution des propriétés d'impact. De plus, les polyesters ont de mauvaises propriétés de résistance à la rupture pour des pièces entaillées.

15

La présente invention fournit des polyesters thermoplastiques dans lesquels on a ajouté une composition de modifiants choc pour obtenir des propriétés choc améliorées notamment la résilience à basse température. La présente invention concerne aussi cette composition de modifiants choc qu'on additionne aux polyesters pour en améliorer les propriétés choc. Ces compositions de modifiants permettent d'atteindre des propriétés choc supérieures à celles obtenues avec chacun des composés pris séparément.

25

[L'art antérieur]

30

Le brevet US 4,753,890 (= EP 174 343) décrit des polyesters tels que par exemple du polyéthylène téréphtalate (PET) ou du polybutylène téréphtalate (PBT) modifiés par des copolymères de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et du (méth)acrylate de glycidyle.

35

Le brevet EP 737 715 décrit des PBT modifiés par un mélange d'un copolymère éthylène - methacrylate de methyle - methacrylate de glycidyle et d'un copolymère de type cœur-écorce (designé aussi sous le nom de core –

shell). Ces copolymères de type cœur – écorce désignent de fines particules ayant un cœur en élastomère et une écorce thermoplastique.

Le brevet EP 531 008 décrit des mélanges de PBT et de polycarbonate contenant des core – shell et des copolymères qui sont soit des copolymères
5 éthylène – méthacrylate de glycidyle soit des copolymères éthylène – acetate de vinyle - méthacrylate de glycidyle.

Le brevet US 5 369 154 décrit des mélanges de PET et de polycarbonate contenant quatre modifiants différents : un copolymère comprenant un époxyde, un core – shell, un élastomère de type SBR ou SBS ou EPR et un copolymère
10 du type SAN ou ABS.

Le brevet EP 115 015 décrit du PET ou du PBT contenant du polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE), des fibres de verre et éventuellement un core – shell.

Le brevet EP 133 993 décrit du PET contenant un core – shell et un
15 copolymère de l'éthylène avec soit un acrylate d'alkyle soit de l'acide (meth)acrylique.

La demande de brevet japonais JP 01 247 454 A publiée le 3 octobre 1989 décrit du PBT contenant un copolymère éthylène – (meth)acrylate d'alkyle et un copolymère éthylène - méthacrylate de glycidyle.

20 Les brevets EP 838 501 et EP 511 475 décrivent des compositions semblables à celles de la demande japonaise précédente.

Le brevet EP 803 537 décrit du PET et du polycarbonate contenant un copolymère comprenant du méthacrylate de glycidyle. On mélange d'abord le polycarbonate et le copolymère comprenant du méthacrylate de glycidyle puis
25 on incorpore ce mélange dans le PET.

Le brevet EP 187 650 décrit du PET contenant un core – shell et un copolymère de l'éthylène avec soit l'anhydride maleique soit un acide (meth)acrylique.

30 [Le problème technique]

On a vu dans l'art antérieur que les polyesters saturés peuvent avoir leurs propriétés d'impact améliorées par l'addition de core-shell. Ces polymères ont une structure particulièrement bien définie ou le coeur est constitué d'un polymère à caractère élastomérique et l'écorce a un caractère thermoplastique. On a vu aussi que l'amélioration des résistances au choc peut être obtenue en incorporant en plus une phase dispersée d'un modifiant choc contenant éventuellement des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels des polyesters. Cette réactivité permet d'assurer une dispersion fine et homogène du modifiant de même qu'une bonne adhésion. Le core-shell peut lui aussi être fonctionnalisé pour permettre une meilleure adhésion avec la matrice. Cependant, cette réactivité est parfois élevée et peut conduire à une diminution de la fluidité. Cette baisse de fluidité est préjudiciable à l'injection de grandes pièces ou de pièces fines.

On a maintenant trouvé qu'on pouvait améliorer les propriétés choc des polyesters thermoplastiques en y ajoutant trois sortes de modifiant à savoir : (a) un core - shell, (b) soit un copolymère éthylène - époxyde insaturé soit un copolymère éthylène - anhydride d'acide carboxylique insaturé soit leurs mélanges et (c) un copolymère éthylène - (meth)acrylate d'alkyle ou éthylène - acide (meth)acrylique éventuellement neutralisé ou leurs mélanges. Cette modification n'entraîne pas une baisse de la fluidité par comparaison avec l'art antérieur et même parfois l'améliore. Ces modifiants améliorent soit les propriétés de résistance au choc à température ambiante soit à basses températures selon le rapport choisi entre les trois composants comparativement à des compositions rencontrées dans les brevets EP 511 475 et EP 174 343 et permettent d'avoir une meilleure fluidité du matériau comparativement à des compositions telles que décrit dans EP 737 715.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne des compositions de polyesters thermoplastiques comprenant, en poids, le total étant 100% :

- 60 à 99 % de polyester thermoplastique,

- 1 à 40 % de modifiant choc comprenant:

(a) un copolymère (A) cœur – écorce,

5 (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,

(c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

10

La présente invention concerne aussi une composition de modifiants choc qu'on peut ajouter dans les polyesters thermoplastiques pour améliorer leurs propriétés choc et comprenant :

(a) un copolymère (A) cœur – écorce,

15 (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,

20 (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

[Description détaillée de l'invention]

25 Le terme polyester thermoplastique désigne des polymères qui sont des produits saturés de condensation de glycols et d'acides dicarboxyliques ou de leurs dérivés. De préférence ils comprennent les produits de condensation d'acides dicarboxyliques aromatiques ayant de 8 à 14 atomes de carbone et d'au moins un glycol choisi parmi le groupe constitué du neopentylglycol, du
30 cyclohexanediméthanol et des glycols aliphatiques de formule $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ dans laquelle n est un entier valant de 2 à 10. Jusqu'à 50 % en mole de l'acide aromatique dicarboxylique peut être remplacé par au moins un autre acide

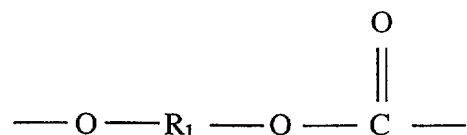
aromatique dicarboxylique ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et/ou jusqu'à 20 % en mole peut être remplacé par un acide aliphatique dicarboxylique ayant de 2 à 12 atomes de carbone.

Les polyesters préférés sont le polyéthylène téréphtalate (PET), le
5 poly(1,4-butylène) téréphtalate (PBT), le 1,4-cyclohexylène diméthylène
téréphtalate/isophtalate) et d'autres esters dérivés d'acides aromatiques
dicarboxyliques tels que l'acide isophtalique, bibenzoïque, naphtalène
dicarboxylique, l'acide 4,4'-diphénylenedicarboxylique, l'acide
bis(p-carboxyphényl) méthane, l'éthylène bis p-benzoïque acide, l'acide 1-4
10 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (para oxybenzoïque),
l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque) et des glycols tels que l'éthylène
glycol, le 1,3 triméthylène glycol, le 1,4-tétraméthylèneglycol, le 1,6-
hexaméthylène glycol, le 1,3 propylène glycol, le 1,8 octaméthylèneglycol, le
1,10-decaméthylène glycol. Le MFI de ces polyesters, mesuré à 250°C sous
15 2,16 kg, peut varier de 2 à 100 et avantageusement de 10 à 80. "MFI"
(abréviation de Melt Flow Index) désigne l'indice de fluidité à l'état fondu.

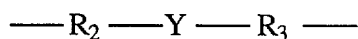
On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters étaient
constitués de plusieurs diacides et/ou plusieurs diols. On peut aussi utiliser un
mélange de différents polyesters.

20 On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters contenaient
des copolyetheresters. Ces copolyetheresters sont des copolymères à blocs
polyesters et blocs polyéther ayant des motifs polyéthers dérivés de
polyétherdiols tels que le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol
(PPG) ou le polytétraméthylène glycol (PTMG), des motifs diacide carboxylique
25 tels que l'acide téréphtalique et des motifs diols courts allongeurs de chaîne tels
que le glycol (éthane diol) ou le butane diol, 1-4. L'enchaînement des
polyéthers et des diacides forme les segments souples alors que
l'enchaînement du glycol ou du butane diol avec les diacides forme les
segments rigides du copolyétherester. Ces copolyetheresters sont des
30 élastomères thermoplastiques. La proportion de ces copolyetheresters peut
représenter jusqu'à 30 parties pour 100 parties de polyester thermoplastique.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si les polyesters contenaient du polycarbonate. On désigne généralement par polycarbonate les polymères comprenant les motifs suivants :



- 5 Dans lesquels R_1 est un groupe divalent aliphatique, alicyclique ou aromatique; les groupes aliphatiques et alicycliques peuvent contenir jusqu'à 8 atomes de carbone. A titre d'exemple de R_1 on peut citer l'éthylène, le propylène, le triméthylène, le tetraméthylène, l'hexaméthylène, le dodécaméthylène, le poly-1,4-(2-buténylène), le poly-1,10-(2-éthyldecylène), le
- 10 1,3-cyclopentylène, le 1,3-cyclohexylène, le 1,4-cyclohexylène, le m-phénylène, le p-phénylène, le 4,4'-biphénylène, le 2,2-bis(4-phénylène)propane, le benzène-1,4-diméthylène. Avantageusement au moins 60% des groupes R_1 dans le polycarbonate et de préférence tous les groupes R_1 sont des aromatiques de formule :



15

- dans laquelle R_2 et R_3 sont des radicaux aromatiques monocycliques divalents et Y est un radical de liaison dans lequel un ou deux atomes séparent R_2 et R_3 . Les valences libres sont généralement en position méta ou para par rapport à Y. R_2 et R_3 peuvent être des phénylènes substitués ou non substitués; on peut
- 20 citer comme substituants des alkyles, des alkényles, des halogènes, des nitro et des alkoxy. On préfère les phénylènes non substitués, ils peuvent être ensemble ou séparément méta ou para et sont de préférence para. Le radical de liaison Y est de préférence tel qu'un atome sépare R_2 et R_3 et est de préférence un radical hydrocarboné tel que le méthylène, le
- 25 cyclohexylméthylène, le 2-[2,2,1]bicyclohéptylméthylène, l'éthylène, le 2,2-propylène, le 1,1-(2,2diméthylpropylène), le 1,1-cyclohexylène, le 1,1-cyclopentadecylène, le cyclododecylène, le carbonyle, le radical oxy, le radical

thio et le sulfone. De préférence R1 est le 2,2-bis(4-phénylène)propane qui vient du bisphénol A, c'est à dire que Y est l'isopropylidène et R2 et R3 sont chacun le p-phénylène. Avantageusement la viscosité intrinsèque du polycarbonate, mesurée dans le chlorure de méthylène à 25°C, est comprise
5 entre 0,3 et 1 dl/g.

La proportion de polycarbonate peut représenter jusqu'à 30 parties pour 100 parties de polyester thermoplastique.

S'agissant du copolymère cœur – écorce (A) il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce
10 thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 200 et 500 nm. A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère
15 vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (meth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le (meth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate
20 de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère (A) peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(meth)acryliques de polyols tels que le
25 di(meth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des
30 anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. A titre d'exemple on peut citer des copolymères cœur – écorce (A) ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur – écorce (A) ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce (A) ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Des exemples de copolymère (A) ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704.

Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% de (A) et l'écorce 30 à 10%.

A titre d'exemple de copolymère (A) on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

S'agissant des copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé ils peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylènegcyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—

méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

- 5 S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le
10 propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de
15 deux ou de plus de deux,
- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le
20 d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.
- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.
- le polyethylene peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.
- 25 Avantageusement le polythylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de fluidité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 0,1 et 1000 g/10 min.
- 30 A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :
 - le polyéthylène basse densité (LDPE)
 - le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
 - le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
 - le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.
- 15 - les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.
- 20 Le greffage est une opération connue en soi.
- S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.
- 25 On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 0,5 et 200 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut. On peut utiliser un mélange de plusieurs copolymères (B1),
- 30

on peut aussi utiliser un mélange d'un copolymère éthylène-anhydride maléique et d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique.

Le copolymère (B1) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés.

S'agissant de (B2), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (B1) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (B1) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (B1).

Le produit (B2) est avantageusement un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - époxyde insaturé ou un copolymère éthylène - époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 0,5 et 200 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg). On peut utiliser un mélange de plusieurs copolymères (B2), on peut aussi utiliser un mélange d'un copolymère éthylène - (méth)acrylate d'alkyle – époxyde insaturé et d'un copolymère éthylène – époxyde insaturé.

Ce copolymère (B2) peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères.

On peut aussi utiliser un mélange des copolymères (B1) et (B2).

S'agissant du copolymère (C1) de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle, les alkyles peuvent avoir jusqu'à 24 atomes de carbone. Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Le MFI (Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,1 et 50 g / 10 min (190°C – 2,16 kg). La teneur en (meth)acrylate d'alkyle peut être jusqu'à 40% en poids de (C1). Avantageusement la teneur en (meth)acrylate est comprise entre 5 et 35 % en poids de (C1). Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire en tube ou autoclave à des pressions comprises entre 300 et 2500 bars.

S'agissant des copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth)acrylique, la teneur en acide (meth)acrylique peut être jusqu'à 10% en moles de (C2) et avantageusement comprise entre 1 et 5%. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si (C2) comprenait un (meth)acrylate d'alkyle en proportion pouvant atteindre 40% en poids de (C2). Les fonctions acides peuvent être en tout ou en partie neutralisées par un cation tel que le lithium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le strontium, le zinc et le cadmium. Le MFI de ces copolymères est avantageusement compris entre 0,1 et 50 g / 10 min. Ces copolymères peuvent être fabriqués par polymérisation

radicalaire en tube ou autoclave à des pressions comprises entre 300 et 2500 bars. On peut aussi utiliser un mélange des copolymères (C1) et (C2).

Avantageusement les constituants choc sont dans les proportions suivantes en poids pour un total de 100% :

- 5 (A) 20 à 80%
- (B) 5 à 40%
- (C) 20 à 80%

Des proportions particulièrement utiles sont les suivantes:

A	25 à 35	25 à 35	65 à 75
B	10 à 20	5 à 10	5 à 10
C	50 à 60	60 à 70	20 à 30
A+B+C	100	100	100

- 10 Avantageusement les compositions de polyesters thermoplastiques de l'invention comprennent pour 100 parties en poids 75 à 95 parties de polyester pour respectivement 25 à 5 parties de modifiant choc.

L'invention concerne aussi une composition de modifiant choc ayant ces proportions.

- 15 Les polyesters thermoplastiques de l'invention peuvent aussi comprendre en plus du modifiant choc des agents glissants, des agents antibloquants, des antioxydants, des anti U.V. et des charges. Les charges peuvent être des fibres de verre, des ignifugeants, du talc ou de la craie.

- 20 Les mélanges du polyester thermoplastique et des modifiants choc sont préparés par les techniques habituelles des polymères thermoplastiques dans des extrudeuses mono ou double vis, des mélangeurs ou des appareils du type Ko malaxeur BUSS®. Le polyester et les constituants du modifiant choc, à savoir les copolymères (A), (B) et (C) peuvent être introduits séparément dans le dispositif mélangeur. Les constituants du modifiant choc peuvent être aussi
- 25 ajoutés sous forme d'un mélange préparé à l'avance, éventuellement sous forme de mélange maître dans le polyester. On peut ajouter dans ces appareils les additifs tels que les agents glissants, les agents antibloquants, les antioxydants, les anti U.V. et les charges soit tels quels soit sous forme de

mélange maître dans le polyester soit encore sous forme de mélange maître avec un ou plusieurs des copolymères (A) à (C). La composition de modifiants choc comprenant (A) à (C) qu'on peut ajouter dans les polyesters est aussi préparée par la technique précédente habituelle de mélange des polymères thermoplastiques.

[Exemples]

On a utilisé les produits suivants:

10 **AX8900** : copolymère éthylène – acrylate de méthyle - méthacrylate de glycidyle(GMA) comprenant en poids 25% d'acrylate et 8% de GMA ayant un MFI de 6 (190°C 2,16 kg). Il est vendu sous la marque LOTADER® par ELF ATOCHEM.

15 **AX8930** : copolymère éthylène – acrylate de méthyle - méthacrylate de glycidyle(GMA) comprenant en poids 25% d'acrylate et 3% de GMA ayant un MFI de 6 (190°C 2,16 kg). Il est vendu sous la marque LOTADER® par ELF ATOCHEM.

Lotryl : copolymère éthylène – acrylate de 2-ethylhexyle comprenant en poids 35% d'acrylate et ayant un MFI de 2 (190°C 2,16 kg).

20 **E920** : core –shell de type MBS à cœur essentiellement à base de butadiène et styrène et d'une écorce de PMMA vendu par ELF ATOCHEM sous la marque METABLEND®.

EXL2314 : core –shell acrylique fonctionnalisé époxy vendu par RHOM et HAAS sous la marque PARALOID®.

25 **PBT** : polybutylène terephthalate de MFI 20 (à 250°C sous 2,16 kg) vendu sous la marque ULTRADUR® B4500 par BASF.

Tous les exemples ont été réalisés avec des compositions comprenant en poids 80% de PBT et 20% de modifiant choc. Le modifiant choc est soit constitué de A, B et C pour les exemples selon l'invention, soit de A et B, soit de B et C, soit de A soit, de B soit encore de C. Le choc Charpy entaillé est

conforme à la norme ISO 179:93, plus la valeur est élevée meilleure est la résistance au choc.

Sur la **FIGURE 1** on a représenté le choc Charpy entaillé pour du PBT contenant soit de l' AX8900 (comparatif), soit du EXL2314(comparatif), soit
5 simultanément (selon l'invention) de l'AX8900, du Lotryl et un core shell. Les proportions en poids des constituants du modifiant choc sont sous le format suivant :

2,8/11,2/6 (exemple)

Les valeurs de choc sont indiquées à quatre températures différentes pour
10 chaque composition. Les valeurs de la fig 1 sont aussi représentées sur le **TABLEAU 1** suivant.

TABLEAU 1

Modifiant choc	Choc Charpy entaillé kJ/m2			
	T = 23°C	T = 0°C	T = -20°C	T = -40°C
AX 8900	76,4	17	9	6,5
AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 2,8/11,2/6	73	20,5	14,5	9,1
AX 8900 / Lotryl / E920 2,8/11,2/6	57,2	18	14	11,3
AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 1,4/12,6/6	63,7			10,4
AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 1,2/4,8/14	81,7			10,1
EXL 2314	61,5	15,4	9,8	7

15 Sur la **FIGURE 2** on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants choc et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "pure PBT". Les valeurs sont aussi représentées sur le **TABLEAU 2** suivant.

TABLEAU 2

MFI (250°C/2,16kg)	COMPOSITION
0,63	PBT+AX 8900
4,1	PBT+AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 2,8/11,2/6
6,5	PBT+AX 8900 / Lotryl / E920 2,8/11,2/6
5,7	PBT+AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 1,4/12,6/6
4,4	PBT+AX 8900 / Lotryl / EXL 2314 1,2/4,8/14
7,4	PBT+EXL 2314
20	PURE PBT

20

On voit clairement que le modifiant de l'invention donne de meilleurs résultats de choc en particulier à froid que l'AX8900 ou l'EXL2314; le MFI est

cependant plus bas qu'avec l'EXL2314 utilisé seul, beaucoup plus élevé qu'avec l'AX8900 seul mais largement suffisant pour l'injection.

Sur la **FIGURE 3** on a représenté le choc Charpy entaillé à +23°C pour du PBT contenant du modifiant choc constitué soit d'AX8900, soit de Lotryl soit de leur mélange, ces compositions ne sont pas conformes à l'invention. Sur la **FIGURE 4** on a représenté les résistances au choc des mêmes compositions pour d'autres températures. Les valeurs sont aussi sur les **TABLEAU 3** et **TABLEAU 4**.

10

TABLEAU 3

Proportions AX8900/Lotryl		Température 23°C Choc Charpy entaillé
AX 8900	Lotryl	
100	0	76,4
70	30	65,7
30	70	60,35
20	80	53,9
10	90	15
0	100	5

15

TABLEAU 4

PBT + 20%(AX8900+Lotryl)	Choc Charpy entaillé		
	T = 0°C	T = -20°C	T = -40°C
AX 8900/Lotryl 100/0	17	9,1	6,2
AX 8900/Lotryl 70/30	18,9	13,4	8,2
AX 8900/Lotryl 30/70	15,9	13,4	8,75
AX 8900/Lotryl 20/80	14,6	12	8,2
AX 8900/Lotryl 10/90			7,5
AX 8900/Lotryl 0/100			3,6

Sur la **FIGURE 5** on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants choc et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "pure PBT". Les valeurs sont aussi représentées sur le **TABLEAU 5**

5 suivant.

TABLEAU 5

PBT + 20%(AX8900+Lotryl)	MFI (250°C/2,16kg)
AX 8900/Lotryl 100/0	0,63
AX 8900/Lotryl 70/30	1,5
AX 8900/Lotryl 30/70	2,7
AX 8900/Lotryl 20/80	3,6
AX 8900/Lotryl 10/90	5,5
AX 8900/Lotryl 0/100	12
Pure PBT	20

En comparant les fig 1 et 4 on voit qu'avec le modifiant de l'invention on
 10 obtient un meilleur choc en particulier à 0°C et en dessous tout en ayant un MFI plus élevé.

Sur la **FIGURE 6** on a représenté le choc Charpy entaillé à – 40°C pour du PBT contenant du modifiant choc constitué soit d'AX, soit de core- shell soit de leur mélange, ces compositions ne sont pas conformes à l'invention. On a
 15 utilisé deux sortes d'AX: l'AX8900 et l'AX8930 et deux sortes de core-shell: l'EXL2314 et l'E920. Sur la **FIGURE 7** on a représenté les résistances au choc de ces mêmes compositions pour +23°C. Sur ces figures le copolymère à l'époxyde a été désigné par AX et le cœur – écorce par CS. Les valeurs sont aussi sur les **TABLEAU 6** et **TABLEAU 7**.

20

TABLEAU 6

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	Choc Charpy entaillé à – 40°C			
	AX8900 EXL2314	AX8900 / E920	AX8930 EXL2314	AX8930 / E920
AX/CS 100/0	6,2	6,2	5	5
AX/CS 70/30	9,8	10	8,8	9,9
AX/CS 30/70	7,8	14,75	7,1	9,8
AX/CS 20/80	9,2	10,25		
AX/CS 10/90		13,8		
AX/CS 0/100	6,75	8,2	6,75	8,2

TABLEAU 7

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	Choc Charpy entaillé à +23°C			
	AX8900 EXL2314	AX8900 / E920	AX8930 EXL2314	AX8930 / E920
AX/CS 100/0	76,4	76,4	55,2	55,2
AX/CS 70/30	99	62,2	67,5	61
AX/CS 30/70	91,8	88,9	82,6	88,4
AX/CS 20/80	87,6	79,5		
AX/CS 10/90		80		
AX/CS 0/100	62	18	62	18

5

Sur la **FIGURE 8** on a représenté le MFI des compositions précédentes contenant les différents modifiants choc et en plus le MFI du PBT sans modifiant : "pure PBT". Les valeurs sont aussi représentées sur le **TABLEAU 8** suivant.

10

TABLEAU 8

PBT+20%(AX+CS) AX=AX8900 ou AX8930 CS=EXL2314 ou E920	MFI (250°C/2,16kg) ne change pas avec le type d'AX et CS
AX/CS 100/0	0,63
AX/CS 70/30	0,9
AX/CS 30/70	1,63
AX/CS 20/80	3,5
AX/CS 10/90	3
AX/CS 0/100	7,4
Pure PBT	20

15

En comparant les fig 1 et 6 on constate que le modifiant de l'invention conduit à de meilleures valeurs de choc à froid. En examinant les figures 2, 5 et 8 on constate que le MFI des compositions de l'invention dans lesquelles on associe A, B et C est de façon inattendue plus élevé quand on le compare avec le MFI obtenu en associant les copolymères deux à deux A et B ou B et C.

REVENDICATIONS

1 Compositions de polyesters thermoplastiques comprenant, en poids, le total étant 100% :

5 60 à 99 % de polyester thermoplastique,
1 à 40 % de modifiant choc comprenant:

- (a) un copolymère (A) cœur – écorce,
- (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les
- 10 copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,
- (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

15

2 Compositions selon la revendication 1 dans laquelle le polyester est choisi parmi le PET et le PBT.

3 Compositions selon la revendication 1 ou 2 comprenant jusqu'à 30

20 parties en poids de copolyetherester pour 100 parties de polyester thermoplastique.

4 Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant jusqu'à 30 parties en poids de polycarbonate pour 100

25 parties de polyester thermoplastique.

5 Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles le copolymère (A) comprend un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique.

30

6 Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les copolymères (B1) sont des copolymères

éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique qui comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.

- 5 7 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lesquelles les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé sont des copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé obtenus par copolymérisation des monomères et contiennent de 0 à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.

10

8 Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant, pour 100 parties en poids, 75 à 95 parties de polyester pour respectivement 25 à 5 parties de modifiant choc.

15

9 Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 20 à 80, 5 à 40 et 20 à 80% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

20

10 Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 25 à 35, 10 à 20 et 50 à 60% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

25

11 Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 25 à 35, 5 à 10 et 60 à 70% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

30

12 Compositions selon la revendication 9 dans lesquelles les proportions en poids de (A), (B) et (C) sont respectivement 65 à 75, 5 à 10 et 20 à 30% et $(A)+(B)+(C)=100\%$.

- 13 Compositions de modifiants choc comprenant :
(a) un copolymère (A) cœur – écorce,

- (b) un copolymère (B) de l'éthylène choisi parmi les copolymères (B1) de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les copolymères (B2) de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et leurs mélanges,
- 5 (c) un copolymère (C) choisi parmi les copolymères (C1) de l'éthylène et d'un (meth)acrylate d'alkyle, les copolymères (C2) de l'éthylène et de l'acide (meth)acrylique éventuellement neutralisés et leurs mélanges.

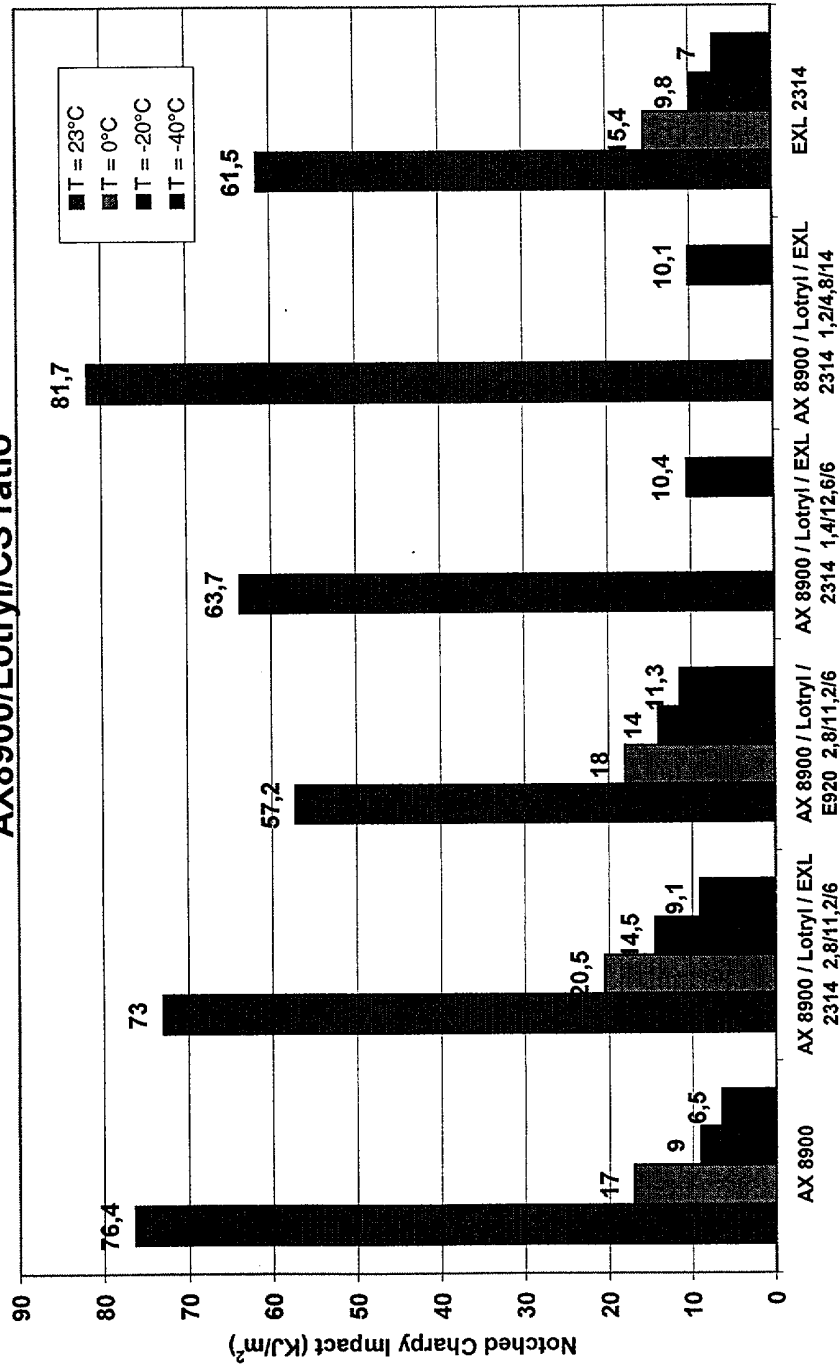
14 Compositions selon la revendication 13 dans lesquelles les proportions de (A), (B) et (C) sont celles de l'une quelconque des

10 revendications 9 à 12.

1/8

FIGURE 1

PBT + 20% (AX8900/Lotryl/Core Shell) : Impact vs
AX8900/Lotryl/CS ratio



2/8

FIGURE 2

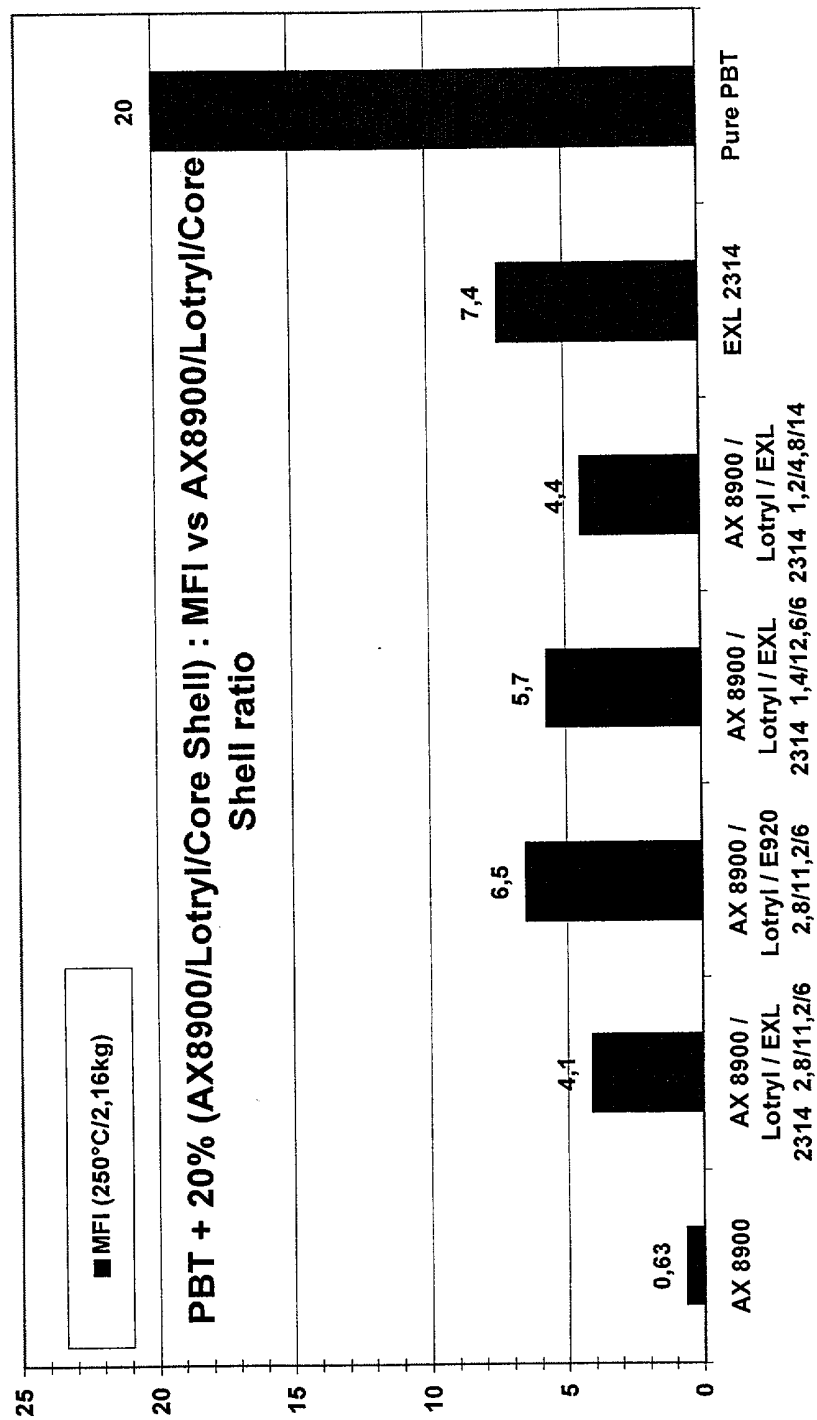
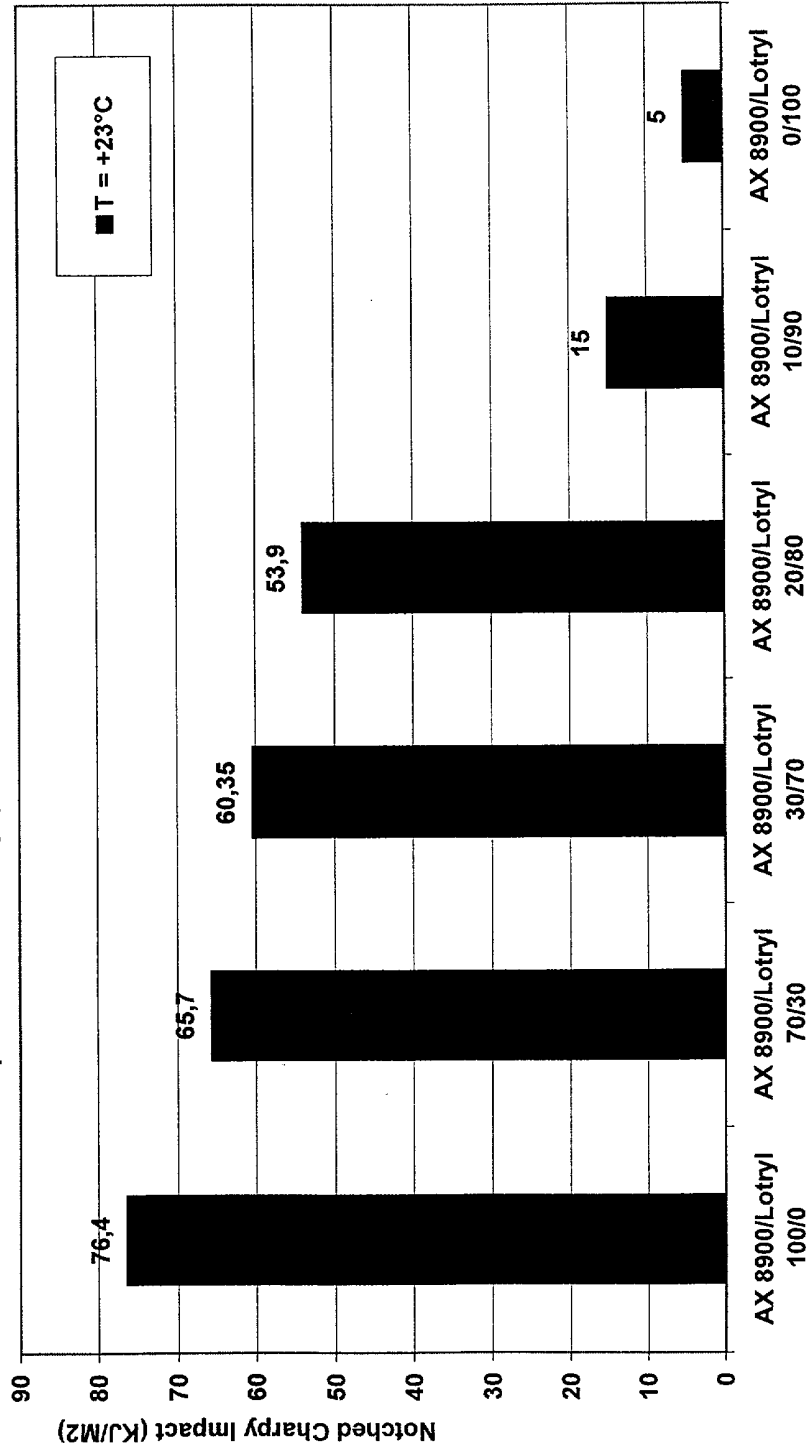


FIGURE 3

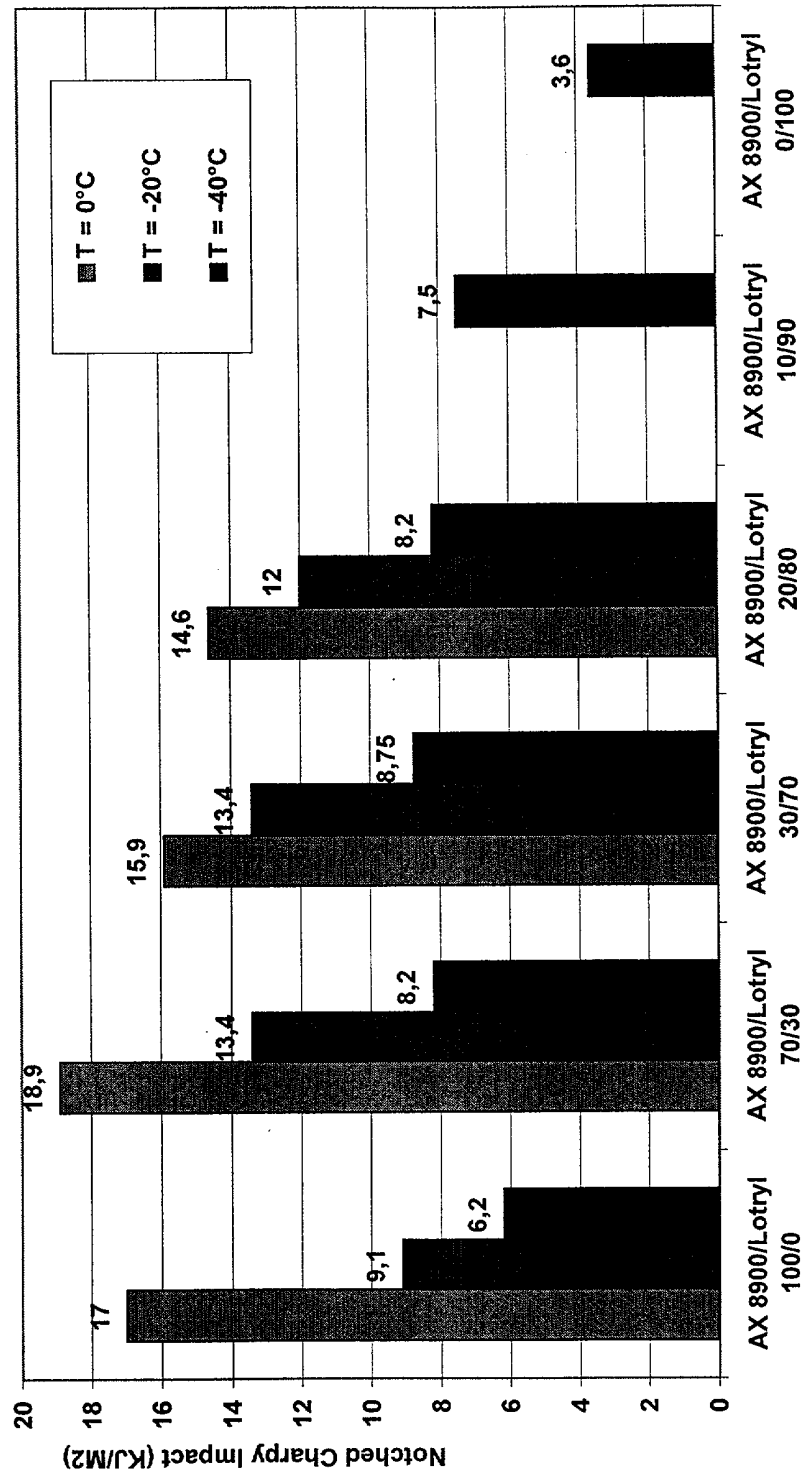
PBT + 20% (AX8900/Lotryl) : Charpy Impact vs AX8900/Lotryl ratio



4/8

FIGURE 4

PBT + 20% (AX8900/Lotryl) : Charpy Impact vs AX8900/Lotryl ratio



5/8

FIGURE 5

PBT + 20% (AX8900/ Lotryl) : MFI vs AX8900 / Lotryl ratio

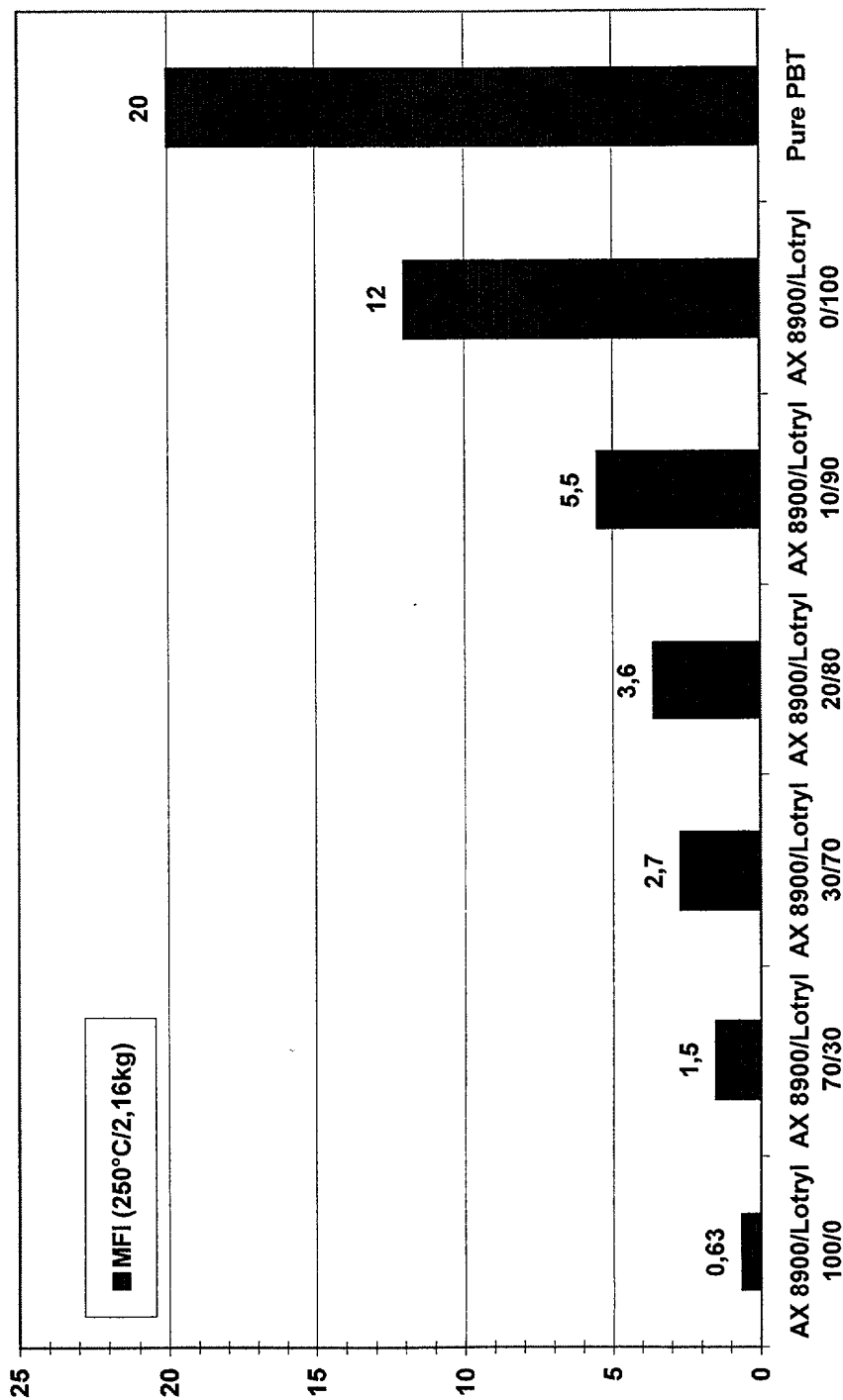
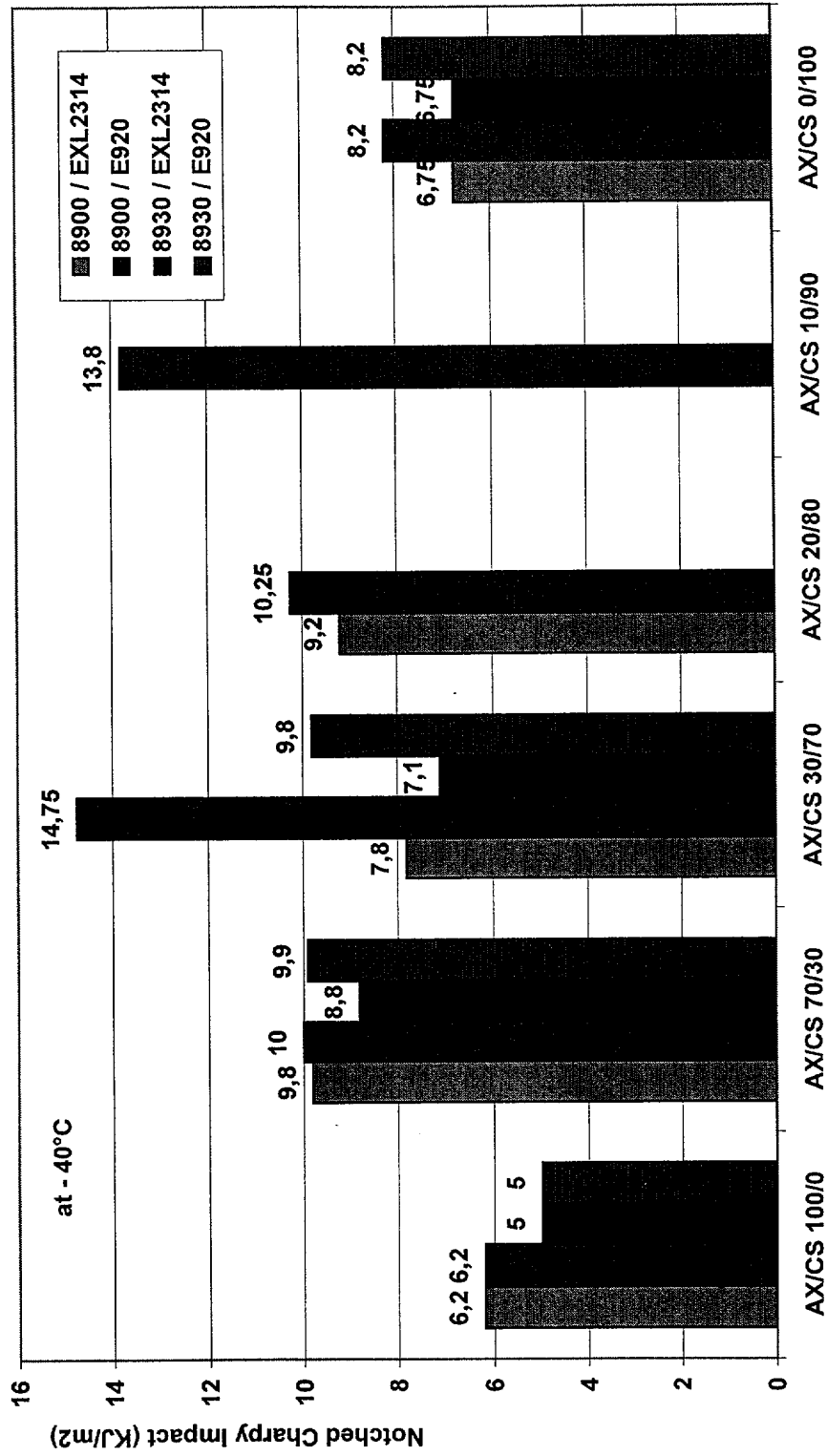


FIGURE 6

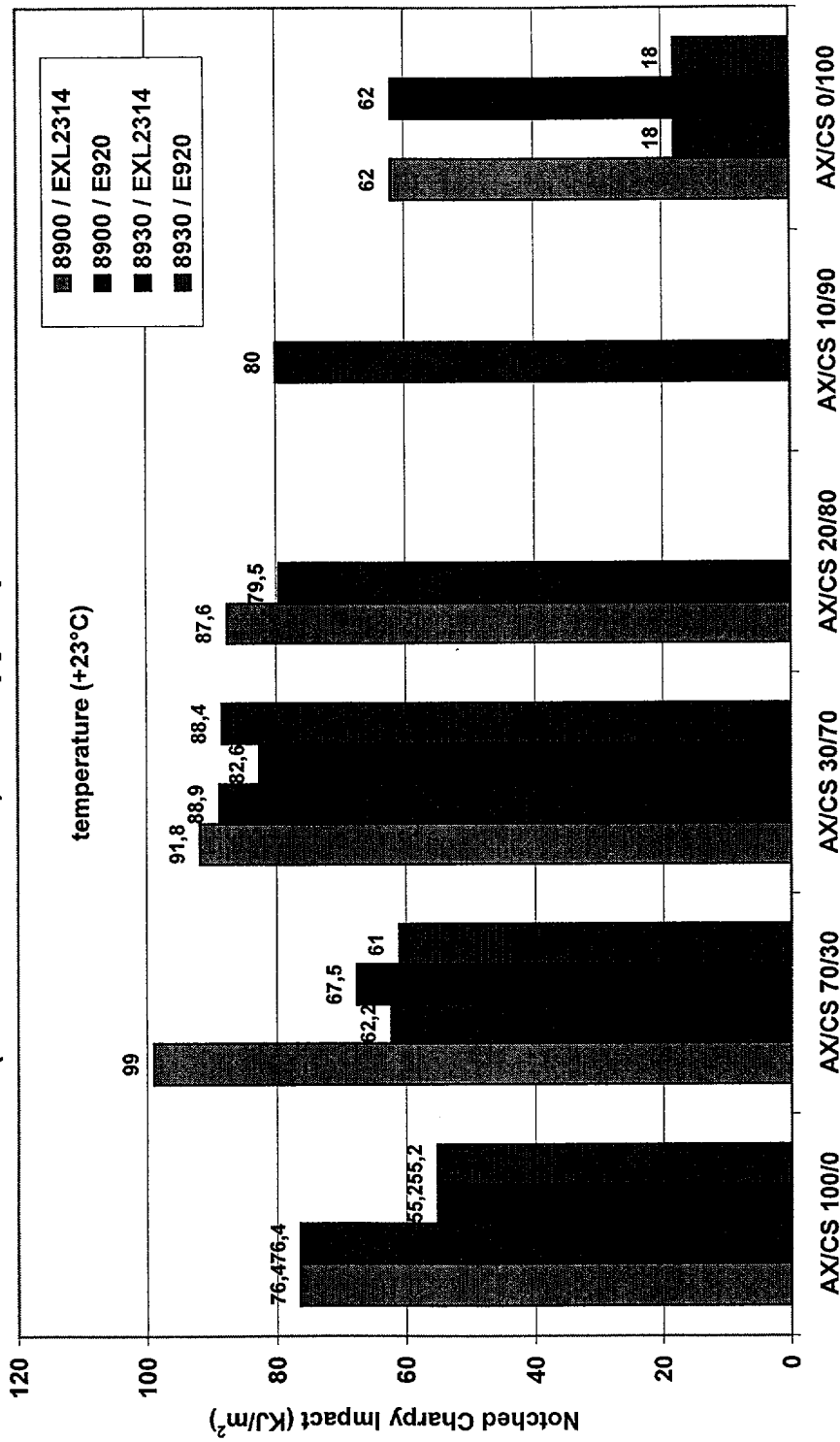
PBT + 20% (AX/Core Shell). Charpy Impact vs AX/Core Shell ratio



7/9

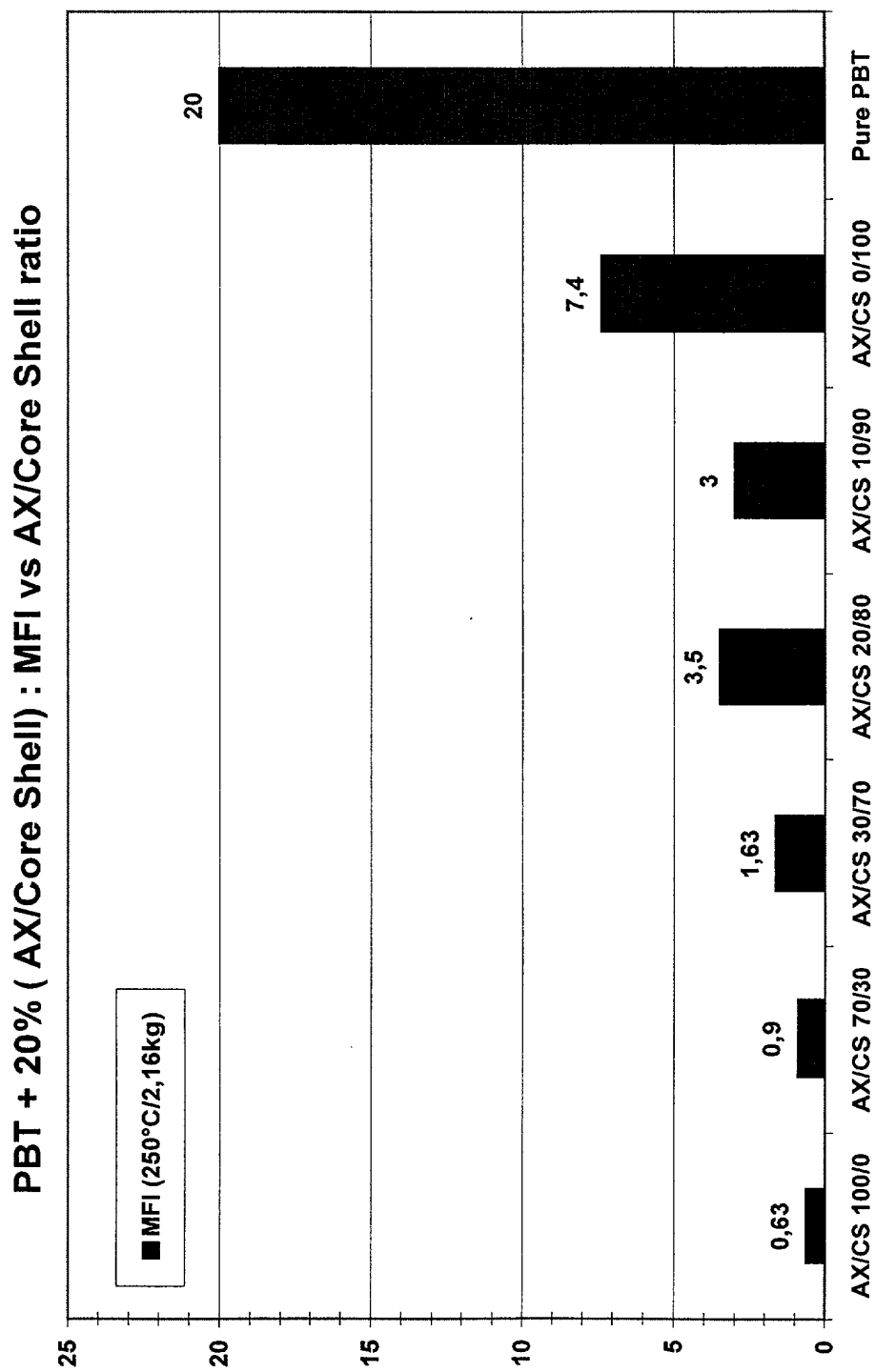
FIGURE 7

PBT + 20% (AX/Core Shell). Charpy Impact vs AX/Core Shell ratio



8

FIGURE 8



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		
D,X	EP 0 838 501 A (HOECHST CELANESE CORP) 29 avril 1998 (1998-04-29) * revendications 1-20; exemple 2; tableau 3 *	1-5,7-14	C08L67/02 C08L51/04 C08L67/02 C08L23/08
A	EP 0 653 461 A (KIRIN BREWERY ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 17 mai 1995 (1995-05-17) * revendications 1-5 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 août 2000		Decocker, L	
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			