(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
8 mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/037983 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C08L 33/12, G11B 7/24, C08L 33/24

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03751

(22) Date de dépôt international :
30 octobre 2002 (30.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/14134 31 octobre 2001 (31.10.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ATOFINA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **EDERLE, Yannick** [FR/FR]; 13 bis, avenue du Chateau d'Este, F-64140 Billere (FR). **MEUNIER, Gilles** [FR/FR]; 21, rue de la Carrère, F-64230 Mazerolles (FR). **GERARD, Pierre** [FR/FR]; 6, allée Bellerive, F-64140 Lons (FR).

(74) Mandataire : **GRANET, Pierre**; Atofina, 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

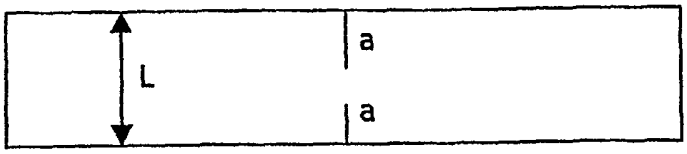
Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,*

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** THERMOPLASTIC POLYMER MATERIAL FOR AUDIO AND/OR OPTICAL DATA RECORDING MEDIA

(54) **Titre :** MATERIAU POLYMERE THERMOPLASTIQUE POUR SUPPORTS D'ENREGISTREMENT D'INFORMATIONS AUDIO ET/OU OPTIQUES



(57) Abstract: The invention concerns moulded discs for audio and/or optical data recording media (such as CD's and DVD's) obtained from a thermoplastic polymer material comprising by weight, (a) 60 to 95 %, preferably 70 to 85 % of thermoplastic resin selected from (1) a methyl methacrylate homopolymer, (2) a copolymer containing in majority units derived from methyl methacrylate monomer, (3) a mixture of homopolymer (1) and/or copolymer (2) with a substituted or unsubstituted styrene copolymer and of at least a monomer selected among (meth)acrylonitrile, maleic anhydride and maleimides or (4) a glutarimide polymer, optionally mixed with a substituted or unsubstituted styrene copolymer and of (meth)acrylonitrile and (b) 5 to 40 %, preferably 15 to 30 % of at least an impact modifier compound in the form of particles with average size ranging between 10 and 200 nm, preferably between 40 and 150 nm.

(57) Abrégé : Disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques (tels que CD et DVD) obtenus à partir d'un matériau polymère thermoplastique comprenant en poids, (a) 60 à 95 %, de préférence 70 à 85 % de résine thermoplastique choisie parmi (1) un homopolymère de méthacrylate de méthyle, (2) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle, (3) un mélange de l'homopolymère (1) et/ou du copolymère (2) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou (4) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et (b) 5 à 40 %, de préférence 15 à 30 %, d'au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm.

WO 03/037983 A2

FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

MATERIAU POLYMERE THERMOPLASTIQUE POUR SUPPORTS D'ENREGISTREMENT D'INFORMATIONS AUDIO ET/OU OPTIQUES

L'invention est relative à des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, en particulier des disques audio (CD) et DVD (digital video disc), et à un matériau polymère thermoplastique utile à leur fabrication.

Par « matériau polymère thermoplastique » au sens de l'invention, on entend particulièrement un matériau à base de résine (co)polymère méthacrylique thermoplastique, c'est-à-dire d'homopolymère du méthacrylate de méthyle ou de copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle ou bien résultant de la modification chimique du (co)polymère méthacrylique, par exemple par imidation.

L'homopolymère du méthacrylate de méthyle et les copolymères méthacryliques contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle sont des polymères thermoplastiques de plus en plus utilisés en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles (brillance, transparence très élevée avec au moins 90 % de transmission lumineuse dans le visible), leur tenue au vieillissement, à la corrosion et aux agents atmosphériques. En outre, ces polymères et copolymères, ci-après appelés (co)polymères, présentent un certain intérêt pour les disques moulés utiles pour fabriquer des supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques par suite d'une part, de leur faible biréfringence (faible indice de double réfraction) et d'autre part, de leur haute fluidité qui permet, notamment, l'obtention de disques par des techniques classiques de moulage par injection ou injection-compression et une duplication précise des « pits » (cavités à géométrie réduite) des matrices.

Ces (co)polymères méthacryliques thermoplastiques, du fait qu'ils sont fragiles, sont susceptibles de se casser pendant les diverses phases de leur transformation ainsi que pendant leur transport et leur utilisation. En particulier, on a noté que les disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques obtenus à partir de ces polymères peuvent présenter des fissurations qui se forment à partir du centre des disques lors de leur fabrication et de leur manipulation pendant cette fabrication et pendant leur utilisation, en particulier lors de leur rangement dans des boîtes.

Il est connu, pour améliorer la résistance au choc de ces (co)polymères méthacryliques, de leur ajouter des composés renforçateurs choc. Cependant, si la

COPIE DE CONFIRMATION

résistance à la fissuration est nettement améliorée, les résultats ne sont pas encore satisfaisants puisque il n'est plus possible d'obtenir une duplication correcte des « pits » .

Dans la présente invention, on recherche donc des matériaux à base de polymère thermoplastique qui permettent de fabriquer des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques qui soient résistants à la fissuration tout en conservant les propriétés nécessaires à ce type de produits, notamment la capacité de dupliquer correctement les « pits », sans oublier la transparence et la biréfringence.

La présente invention a donc pour objet en premier lieu des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, obtenus à partir d'un matériau polymère thermoplastique comprenant en poids :

(a) 60 à 95%, de préférence 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi :

(**1**) un homopolymère de méthacrylate de méthyle,

(**2**) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle,

(**3**) un mélange de l'homopolymère (**1**) et/ou du copolymère (**2**) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou

(**4**) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et

(b) 5 à 40%, de préférence 15 à 30%, d' au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm.

La résine thermoplastique (a) peut être formée d'homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle. Ces (co)polymères (1) et (2) comprennent de 51 à 100 %, de préférence de 80 à 99 % en poids de motifs méthacrylate de méthyle et de 0 à 49 %, de préférence 1 à 20 % en poids de motifs dérivant de comonomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.

Pour former le copolymère (2), le monomère méthacrylate de méthyle peut se polymériser avec un ou plusieurs comonomères. Le(s) comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle est (sont) notamment choisi(s) parmi les monomères acryliques, méthacryliques, maléimides, anhydride maléique et styrène.

Comme monomères acryliques, on peut citer les acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 10 atomes de carbone (comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle), les acrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle, dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, l'acrylonitrile.

Comme monomères méthacryliques, on peut citer les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 2 à 10 atomes de carbone (comme le méthacrylate d'éthyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire), le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'hydroxyalkyle ou d'alcoxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme monomères maléimides, on peut citer le N-cyclohexylmaléimide ou le N-isopropylmaléimide.

La résine thermoplastique (a) peut aussi être formée d'un mélange (**3**) comprenant, en poids, 60 à 97 %, de préférence 70 à 95 %, d'homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle et 3 à 40 %, de préférence 5 à 30 %, de copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et/ou d' un copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) et/ou de copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide.

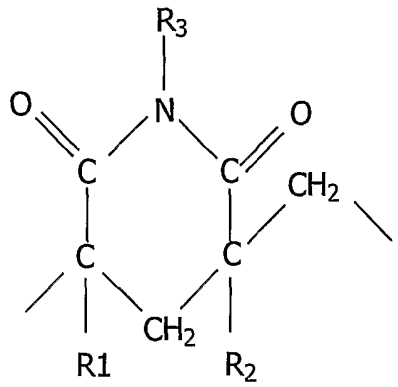
Le copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile est avantageusement formé, en poids, de 8 à 35 % de (méth)acrylonitrile et de 65 à 92 % de styrène substitué ou non.

Le copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) est avantageusement formé, en poids, de 8 à 33 % d' anhydride maléique et de 67 à 92 % de styrène substitué ou non.

Le copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide, utilisable dans l'invention est avantageusement formé, en poids, de 8 à 21 % de maléimides et de 79 à 92 % de styrène substitué ou non. Comme maléimides, on peut citer le N-cyclohexylmaléimide ou le N-isopropylmaléimide.

Comme styrène substitué de ces copolymères, on peut utiliser les monomères alpha-méthylstyrène, monochlorostyrène et tert-butylstyrène.

La résine thermoplastique (a) peut aussi être constituée par un polymère glutarimide (**4**) comprenant des motifs imide de formule :



dans laquelle les symboles R1, R2 et R3 sont identiques ou différents et peuvent être de l'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle substitué ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone. Les substituants peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène et les groupes méthyle, éthyle, hydroxyle, méthoxy, éthoxy, carboxyle et éthylcarbonyle. Le degré d'imidation est d'au moins de 40 %.

Ces polymères glutarimide, utilisables dans l'invention, sont décrits par exemple dans le brevet US-A-4954574 et le document EP-A-515095.

On peut aussi utiliser, comme résine thermoplastique (a), un mélange de polymères, tel que décrit dans le document EP-A-515095, qui comprend un copolymère à groupements glutarimide et un copolymère de styrène ou styrène substitué et de (méth)acrylonitrile. Le mélange peut comprendre, en poids, de 40 à 85 % de polymère glutarimide et de 15 à 60 % de (méth)acrylonitrile.

On utilise avantageusement, comme résine thermoplastique (a), un copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle. Est particulièrement avantageux, un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, la quantité d'acrylate d'alkyle représentant jusqu'à 6% en poids du polymère et, de préférence, de 0,5 à 5% et, plus particulièrement, de 0,1 à 3%. De tels copolymères sont décrits dans les documents WO 98/57799 et WO 99/65671.

La résine thermoplastique (a) a, en général, une masse molaire moyenne en masse (Mw), mesurée par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons d' homopolymère de méthacrylate de méthyle pour la calibration, comprise entre 50000 et 200000g/mol, de préférence 60000 et 140000g/mol.

Le matériau polymère thermoplastique qui est utilisé pour la fabrication des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, conformément

à l'invention, comprend, en outre, au moins un composé modifiant choc (appelé aussi additif renforçateur choc) dont la dimension moyenne est comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm et, en particulier entre 80 et 120nm.

Ces additifs "renforçateurs choc" sont des produits à base de matières élastomères. Ces additifs renforçateurs choc sont généralement des substances polymères ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Etant donné que c'est la phase élastomère contenue dans l'additif qui confère la résistance au choc, cet additif est ajouté à la matière thermoplastique fragile pour avoir une proportion convenable de l'élastomère.

Le composant renforçateur choc (aussi appelé modifiant choc), utile dans l'invention, peut être constitué par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère résultant de la polymérisation de monomères comme le butadiène, substitué ou non, les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle. Ce peut être particulièrement un copolymère biséquencé, comme le poly(butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) ou un copolymère triséquencé comme le poly(styrène-bloc-butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) dans lesquels la phase élastomère polybutadiène représente jusqu'à 50 % environ en poids de la masse du copolymère séquencé. La séquence butadiène peut être non hydrogénée, partiellement ou totalement hydrogénée. Ce peut être aussi un poly (méthacrylate de méthyle – bloc - acrylate de butyle – bloc - méthacrylate de méthyle), des copolyétheresteramides à séquences polyamides et polyéthers, des copolymères à séquences polyesters et polyethers.

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

Les différentes morphologies de latex élastomère connues à ce jour pourront être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. En particulier, on pourra utiliser un latex de morphologie "mou-dur" dont la première phase (ou cœur) est élastomère

et dont la phase finale "dure" (ou couche externe) est un thermoplastique fragile. On peut obtenir ces latex en deux étapes, par exemple, dans une première étape, par la polymérisation en émulsion, en milieu aqueux, en présence d'un amorceur engendrant des radicaux libres et d'un agent émulsifiant, d'au moins un monomère (dit "mou", c'est-à-dire un monomère conduisant à un polymère ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C) devant constituer la phase élastomère, choisi par exemple parmi des monomères comme le butadiène, substitué ou non, et les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone et, dans une deuxième étape, par la polymérisation aussi en émulsion, en présence du polymère de la première étape, d'au moins un monomère devant constituer une phase "dure" compatible avec le polymère thermoplastique fragile (matrice) dont on veut améliorer la résistance au choc. Ce ou ces monomères (dits "durs", c'est-à-dire des monomères conduisant à un polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C) peuvent être choisis par exemple parmi les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, les monomères vinylaromatiques comme le styrène et les styrènes substitués, les monomères acrylonitrile et méthacrylonitrile. La phase "dure" peut aussi être obtenue à partir d'un mélange de monomères dur(s) précédents (en quantité majoritaire) et de comonomère(s) à insaturation éthylénique, comme un acrylate d'alkyle inférieur ou l'acide (méth)acrylique.

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

Ainsi, comme décrit au FR-A-2092389, la phase élastomère peut être préparée à partir d'un mélange comprenant en poids, au moins 50 % d'acrylate d'alkyle ou d'aralkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone, 0,05 à 5,0 % d'un monomère de réticulation, 0,05 à 5 % de monomères de greffage, 0 à 10 % d'un monomère hydrophile (tel que amides et esters alkyliques hydroxylés d'acide méthacrylique, l'acide

(méth)acrylique), le reste étant éventuellement constitué par d'autres monomères copolymérisables à insaturation éthylénique (tel que le styrène) ; la phase thermoplastique fragile finale, polymérisée en présence de la phase élastomère, peut être obtenue à partir d'un mélange de monomères comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate d'alkyle, la phase élastomère et la phase thermoplastique présentant un degré minimal de rattachement chimique de 20 % environ.

On pourra aussi utiliser un latex de morphologie "dur-mou-dur", dont la première phase (cœur ou noyau), non élastomère, est polymérisée à partir des monomères pouvant constituer la matière (co)polymère méthacrylique à renforcer (a) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment, dont la phase intermédiaire est élastomère, obtenue par exemple à partir des monomères dits "mous" mentionnés précédemment, et dont la phase finale est formée à partir de monomères utilisables pour la matière (co)polymère méthacrylique (a) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment. En particulier, convient un latex tel que décrit dans le brevet US 3793402 qui est formé (1) d'un cœur non élastomère constitué par un copolymère obtenu à partir de 80 à 100 % en poids d'au moins un monomère dit "dur", comme un méthacrylate d'alkyle (alkyle en C1-4), styrène, (méth)acrylonitrile éventuellement associé (0-30 % en poids) à un ou plusieurs comonomères à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4) et l'acide (méth)acrylique, 0 à 10 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et 0 à 10 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment, (2) d'une couche intermédiaire élastomère, formée en présence du polymère (1), à partir de 50 à 99,9 % en poids de monomère(s) butadiène, substitué ou non et/ou acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, de 0 à 49,9 % en poids de comonomère(s) à insaturation éthylénique tels que des (méth)acrylates d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4), l'acide (méth)acrylique et le styrène, de 0 à 5 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et de 0,05 à 5 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment et (3) d'une couche externe dite "dure" ou de compatibilisation formée, en présence des polymères (1) et (2), à partir de monomères "durs" (méthacrylate d'alkyle en C1-4, styrène, (méth)acrylonitrile) éventuellement associés (0-30 % en poids) à des comonomères à insaturation éthylénique comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4). En particulier, les différentes phases, cœur (1), couche intermédiaire (2) et couche externe (3) représentent,

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

On peut aussi utiliser un produit de morphologie mou/dur/mou/dur comme il est décrit dans le document EP-B-270865 qui comprend (1) un noyau central à base d'un élastomère réticulé intimement mélangé à une résine thermoplastique (co)polymère méthacrylique, (2) une première couche éventuelle de ladite résine greffée sur le noyau central, (3) une deuxième couche d' élastomère réticulé greffé sur ladite première couche ou sur ledit noyau et (4) une troisième couche de résine greffée sur ladite deuxième couche d'élastomère réticulé.

D'autres morphologies utilisables sont celles, plus complexes, décrites dans les brevets US-A-4052525 et FR-A-2446296.

Le composant renforçateur choc (b) utilisé dans l'invention se présente, avantageusement, sous forme d'un copolymère composite multi-couches.

Le matériau polymère thermoplastique peut éventuellement contenir des additifs usuels, tels que lubrifiant, stabilisant UV, en quantité de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total du matériau.

Le matériau polymère thermoplastique se trouve avantageusement sous forme de granulés permettant la fabrication des disques moulés selon l'invention, par injection ou injection-compression.

La résine thermoplastique (a), lorsqu'elle est formée par un (co)polymère méthacrylique, peut être obtenue par tout procédé connu, par exemple par polymérisation en suspension ou en masse. Elle peut se trouver sous forme de granulés ou de perles. Les perles sont obtenues par le procédé bien connu de polymérisation en suspension aqueuse du ou des monomère(s) en présence d'un amorceur soluble dans le ou les monomères et d'un agent de suspension. Les granulés peuvent être obtenus à partir de ces perles qui sont fondues en extrudeuse pour former des joncs ; ceux-ci sont ensuite découpés en granulés. Les granulés peuvent aussi être préparés par polymérisation en masse, procédé bien connu, consistant à polymériser le ou les monomère(s) ou bien un sirop de prépolymère dissous dans le ou les monomère(s), en présence d'un amorceur. Le polymère obtenu est forcé en fin de ligne dans une filière pour obtenir des joncs qui sont découpés ensuite en granulés. Pour la préparation des perles et des granulés, on peut aussi ajouter un agent de transfert de chaîne pour contrôler la masse molaire du polymère et, éventuellement d'autres additifs usuels.

Le matériau polymère thermoplastique mis en oeuvre selon l'invention peut être obtenu par mélange à chaud des granulés et/ou perles de résine thermoplastique (a), en particulier de (co)polymères méthacryliques, d'au moins un composé modifiant choc (b) habituellement sous forme de poudre, et éventuellement d'autres additifs tels que des lubrifiants, stabilisants UV. Ce mélange peut être réalisé dans tout dispositif approprié, par exemple en extrudeuse, généralement à une température de l'ordre de 220°C. Le mélange se trouve alors sous forme de granulés qui peuvent être utilisés pour fabriquer des disques moulés par injection-compression.

Les disques moulés selon l'invention peuvent être obtenus, par tout procédé connu et en particulier, par moulage par injection ou injection-compression des granulés dans une presse à injecter à une température d'au moins 250°C comme il est décrit dans la demande WO 98/57799.

La présente invention a également pour objet les disques moulés convenant comme supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques (comme les DVD), comprenant au moins un disque moulé tel que décrit précédemment.

Les disques DVD sont typiquement obtenus en associant, par l'intermédiaire d'un adhésif, un premier disque moulé métallisé par pulvérisation cathodique et un deuxième disque moulé, éventuellement métallisé.

La présente invention a également pour objet un nouveau matériau polymère thermoplastique, qui est utile notamment pour la fabrication des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations, le dit matériau étant tel que défini précédemment, et caractérisé en outre en ce qu'il comprend en poids :

(a) de 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi :

(**1**) un homopolymère de méthacrylate de méthyle,

(**2**) un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, la quantité d'acrylate d'alkyle représentant de 0,1 à 3% du copolymère,

(**3**) un mélange de l'homopolymère (**1**) et/ou du copolymère (**2**) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou

(**4**) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et

(b) de 15 à 30 %, d' au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200 nm, de préférence comprise entre 40 et 150 nm.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

La figure 1 est un schéma représentant une éprouvette, réalisée à partir du matériau polymère thermoplastique, à soumettre à un essai de traction selon le test n°1 décrit ultérieurement pour mesurer la résistance à la fissuration de ladite éprouvette. Sur ce schéma, l'éprouvette est représentée sous la forme d'un rectangle de largeur "L". A mi-longueur de l'éprouvette se trouvent 2 entailles " a ". La distance entre les extrémités de ces 2 entailles est égale à L – 2a et correspond à la longueur du « ligament » à rompre.

La figure 2 est un schéma d'un montage permettant la mesure de la résistance à la fissuration d'un disque selon le test n°2 décrit ultérieurement. Sur ce schéma sont représentés un disque (**1**) dont on veut évaluer la résistance à la fissuration, un poinçon (**2**) muni de 2 ailettes (**3**) formant un angle de 30° avec la direction verticale du poinçon, ce poinçon comprenant une extrémité sous la forme d'une bille (**4**) d'un diamètre de 14 mm. Ce poinçon est placé à proximité du centre du disque en vue de son impact sur cette partie du disque.

Les figures 3 à 5 représentent une vue par microscopie à force atomique de la réplication de « pits » sur des disques DVD obtenus aux exemples 1 et 2 (témoins) et 3 (selon l'invention).

La résistance à la fissuration a été évaluée par les tests suivants :

1) Test sur éprouvette (test n°1) :

Des granulés de matériau polymère thermoplastique obtenus par mélange à chaud de granulés de résine thermoplastique (a) et d'additif modifiant choc (b) ont été étuvés pendant 4 h. à 70°C. Ils ont alors été extrudés sous forme d'une bande à l'aide d'une monovis de type FAIREX, sans puits de dégazage et équipée d'une filière plate appropriée. Les bandes, d'une largeur de 35 mm et 0,6 mm d'épaisseur (E), ont été refroidies par une calandre non thermostatée.

Des échantillons de 90 mm de longueur ont été prélevés à partir des différentes bandes réalisées (dimension de chaque échantillon 90mm x 35mm x 0,6mm). On a ainsi préparé, conformément à la figure 1, des éprouvettes à soumettre à un essai de traction, de longueur égale à 90 mm et de largeur « L » égale à 35 mm, l'épaisseur (E) étant de 0,6 mm.

Réalisation des entailles :

Pour réaliser une entaille dans l'éprouvette, on a usiné, à mi-longueur de l'éprouvette, face à face (voir figure 1) deux entailles « a » effilées. La longueur de fissure, « a », des éprouvettes prêtes à être testées, doit se situer à l'intérieur des limites données par $0,45 \times L/2 \leq a \leq 0,55 \times L/2$. La distance $(L - 2a)$ représente la longueur du « ligament » à rompre.

Puis, on a réalisé une fissure naturelle en forçant légèrement une lame de rasoir neuve placée dans les entailles à l'aide d'une vis micrométrique. L'augmentation de la longueur de la fissure ainsi obtenue (0,1 mm) était supérieure à quatre fois le rayon original de la pointe de l'entaille.

Conditionnement :

L'éprouvette a été ensuite conditionnée pendant 24 heures (à 23°C et 50 % d'humidité relative).

Machine d'essai et montage :

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essais ADHAMEL DY30 de la Société MTS. Pendant l'essai de traction, l'éprouvette a été tenue par l'intermédiaire de deux mors de serrage.

Conditions d'essai :

Les essais ont été réalisés à 23°C et à une vitesse d'essai de 10 mm/min. Cinq essais au minimum ont été réalisés pour chaque matériau.

Evaluation de la résistance à la fissuration :

La ténacité à la rupture, G ou résilience, a été calculée à l'aide de l'équation suivante, c'est-à-dire à partir du travail W (effectué jusqu'au moment où la fissure se propage en l'absence de contrainte supplémentaire) divisé par la surface de ligament rompu :

$$G = W / (E(L - 2a)) \qquad \text{exprimée en kJ/m2}$$

où :

W est le travail effectué (aire sous la courbe Force-déplacement)

E est l'épaisseur de l'éprouvette

(L - 2a) est la longueur du ligament rompu.

2) Test sur disques DVD (test n°2)

La résistance à la fissuration, mesurée sur les disques DVD, a été mesurée en utilisant une machine d'essais MTS 831 de la Société MTS selon le principe représenté à la figure 2.

Machine d'essai et montage :

Lors de l'essai de fissuration, le disque (1), d'un diamètre de 108 mm, a été maintenu entre quatre points d'appui diamétralement opposés (non représentés sur le schéma) et a été sollicité en son centre par l'intermédiaire du poinçon (2).

Conditions d'essai :

Les essais ont été réalisés à 23°C et à une vitesse d'essai de 10 mm/min. Cinq essais au minimum ont été réalisés pour chaque matériau.

Evaluation de la résistance à la fissuration :

La résistance à la fissuration a été calculée à partir du travail W effectué jusqu'au moment où une fissure se propage, en l'absence de contrainte supplémentaire, à partir du centre du disque. W, exprimé en mJ, représente le travail effectué (aire sous la courbe Force-déplacement).

Exemple 1 : témoin

On a utilisé des granulés du copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97%/3% en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol. On a extrudé ces granulés en bande de 35 mm de largeur et 0,6 mm d'épaisseur en utilisant une extrudeuse monovis de type FAIREX, et équipée d'une filière plate appropriée. On a prélevé des échantillons de 90 mm de longueur. L'indice de réfraction était de 1,49.

On a évalué la tenacité à la rupture (G) suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de 1,71 ± 0,26 KJ/m^2.

On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de 14mJ ± 3. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication est excellente (voir figure 3).

Exemple 2 : témoin

Dans un co-malaxeur BUSS 11D muni d'un doseur pondéral, on a mélangé, en extrudeuse à une température de l'ordre de 220°C, 77 parties en poids de granulés d'un copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97/3 % en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol et 23 parties en poids du modifiant choc sous forme de poudre suivant :

Ce modifiant choc était sous forme de granulés à tricouche ayant la composition décrite à l'exemple 2 de l' USP 3793402 , c'est-à-dire :

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

une couche intermédiaire formée de copolymère d'acrylate de butyle (79,4 %), de styrène (18,6 %) et de méthacrylate d'allyle (0,2 %) et

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

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

La dimension moyenne de la poudre de modifiant choc était de 300nm. L'indice de réfraction était de 1,49.

Les granulés obtenus ont été extrudés en bande comme à l'exemple 1.

On a évalué la tenacité à la rupture **G** suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de 20,13 ± 4,35 KJ/m^2.

On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de 108 mJ ± 15. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication est très mauvaise (voir figure 4).

Exemple 3 : selon l'invention

Dans un co-malaxeur BUSS 11D muni d'un doseur pondéral, on a mélangé, en extrudeuse à une température de l'ordre de 220°C, 80 parties en poids de granulés d'un copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97/3 % en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol et 20 parties en poids du modifiant choc sous forme de poudre.

Le modifiant choc était un composé bi-couche : cœur mou / écorce dure (70%/30% en poids) dans lequel le cœur était constitué par un copolymère acrylate de butyle / butadiène (48 %/52 % en poids) et l'écorce était constituée par un copolymère méthacrylate de méthyle/ acrylate d'éthyle (96%/4 % en poids). La dimension moyenne était de 100nm. L'indice de réfraction était de 1,49.

Les granulés obtenus ont été extrudés en bande comme à l'exemple 1.

On a évalué la tenacité à la rupture G suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de 57,10 ± 6,48 KJ/m2.

On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de 945 mJ ± 140. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication était excellente (voir figure 5).

REVENDICATIONS

1. Disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, obtenus à partir d'un matériau polymère thermoplastique comprenant en poids :

(a) 60 à 95%, de préférence 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi :

(**1**) un homopolymère de méthacrylate de méthyle,

(**2**) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle,

(**3**) un mélange de l'homopolymère (**1**) et/ou du copolymère (**2**) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou

(**4**) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et

(b) 5 à 40%, de préférence 15 à 30%, d' au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200 nm, de préférence comprise entre 40 et 150 nm.

2. Disques moulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle est formé de 51 à 100%, de préférence de 80 à 99% en poids de motifs méthacrylate de méthyle et de 0 à 49%, de préférence 1 à 20% en poids de motifs dérivant de comonomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.

3. Disques moulés selon la revendication 2, caractérisés en ce que le ou les comonomère(s) à insaturation monoéthylénique sont choisis parmi des monomères acryliques, méthacryliques, maléimides, anhydride maléique et styrène.

4. Disques moulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que la résine thermoplastique (a) est un mélange (**3**) comprenant, en poids, 60 à 97 %, de préférence 70 à 95 %, d' homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle et 3 à 40 %, de préférence 5 à 30 %, de copolymère de styrène substitué ou non et de

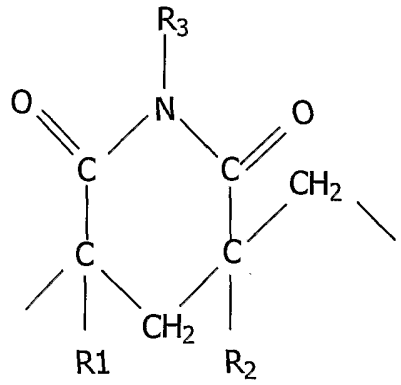
(méth)acrylonitrile et/ou d' un copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) et/ou de copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide.

5. Disques moulés selon la revendication 4, caractérisés en ce que le copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile est formé, en poids, de 8 à 35% de (méth)acrylonitrile et de 65 à 92% de styrène substitué ou non.

6. Disques moulés selon la revendication 4, caractérisés en ce que le copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) est formé, en poids, de 8 à 33 % d' anhydride maléique et de 67 à 92 % de styrène substitué ou non.

7. Disques moulés selon la revendication 4, caractérisés en ce que le copolymère styrène substitué ou non et de maléimide est formé, en poids, de 8 à 21 % de maléimides et de 79 à 92 % de styrène substitué ou non.

8. Disques moulés selon la revendication 1, caractérisés en ce que la résine thermoplastique (a) est un polymère glutarimide (**4**) comprenant des motifs imide de formule :



dans laquelle les symboles R1, R2 et R3 sont identiques ou différents et peuvent être de l'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle substitué ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, le degré d'imidation étant d'au moins 40 %.

9. Disques moulés selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que le composé modifiant choc (b) est un copolymère séquencé comprenant au moins une

séquence élastomère ou un copolymère composite multicouche comprenant au moins une couche élastomère.

10. Disques moulés selon la revendication 9, caractérisés en ce que la séquence élastomère du copolymère séquencé est constituée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle.

11. Disques moulés selon la revendication 9, caractérisés en ce que la couche élastomère du copolymère composite multicouche est formée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle, éventuellement de comonomères à insaturation monoéthylénique, de monomères de réticulation et/ou de greffage.

12. Disques moulés selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisés en ce que le matériau polymère thermoplastique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 11, se présente sous forme de granulés.

13. Disques moulés selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par injection ou injection–compression du matériau polymère thermoplastique.

14. Disques moulés convenant comme supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques comprenant au moins un disque moulé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 13.

15. Disques moulés selon la revendication 14, obtenus en associant, par l'intermédiaire d'un adhésif, deux disques moulés tels que définis dans l'une des revendications 1 à 13, au moins un des disques moulés étant métallisés.

16. Matériau polymère thermoplastique tel que défini dans l'une des revendications 1 et 4 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend en poids :

(a) de 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi :

(**1**) un homopolymère de méthacrylate de méthyle,

(**2**) un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, la quantité d'acrylate d'alkyle représentant de 0,1 à 3% du copolymère,

(**3**) un mélange de l'homopolymère (**1**) et/ou du copolymère (**2**) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou

(**4**) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et

(b) de 15 à 30%, d' au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200 nm, de préférence comprise entre 40 et 150 nm.

17. Procédé de fabrication du matériau polymère thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 12, et 16, sous forme de granulés par mélange à chaud d'au moins la résine polymère thermoplastique (a) et du composé modifiant choc (b).

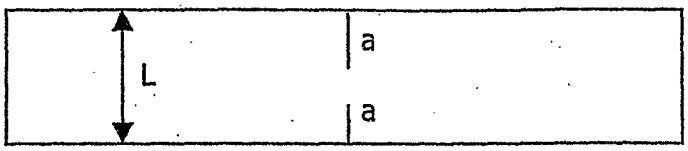


Figure 1

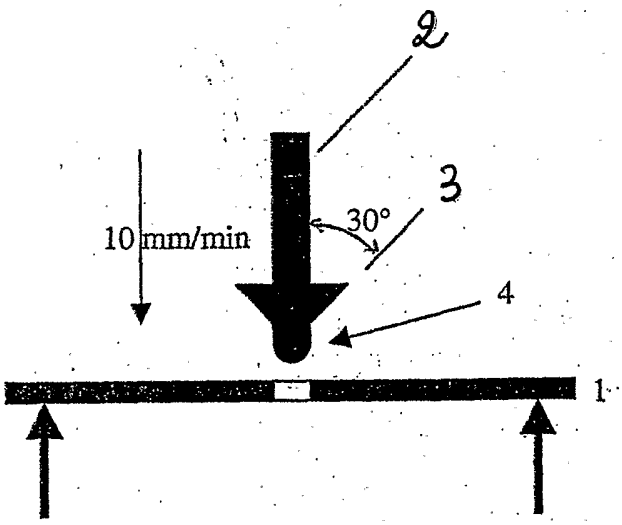


Figure 2

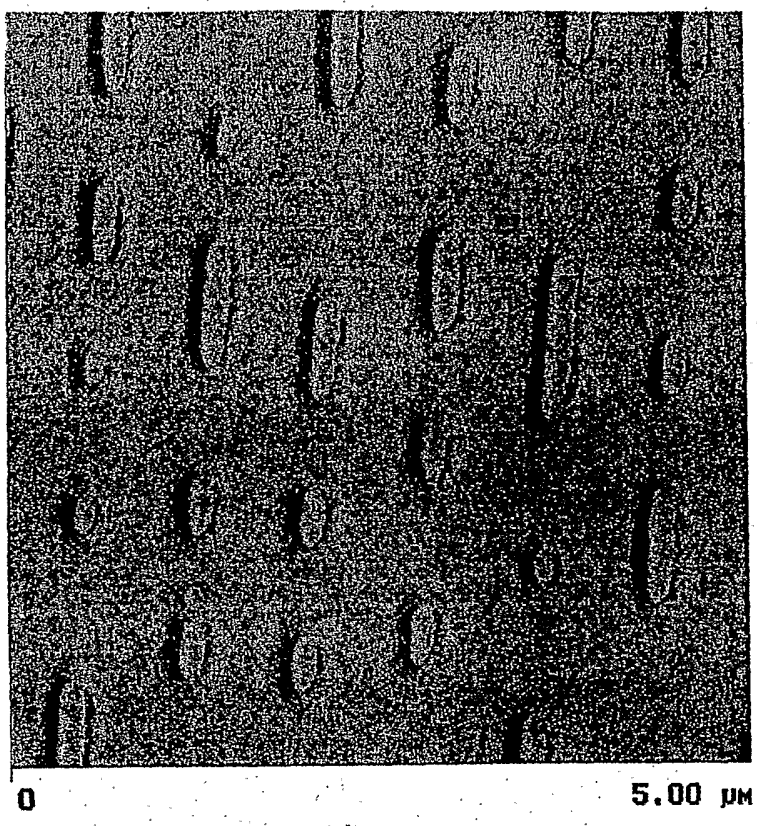


Figure 3

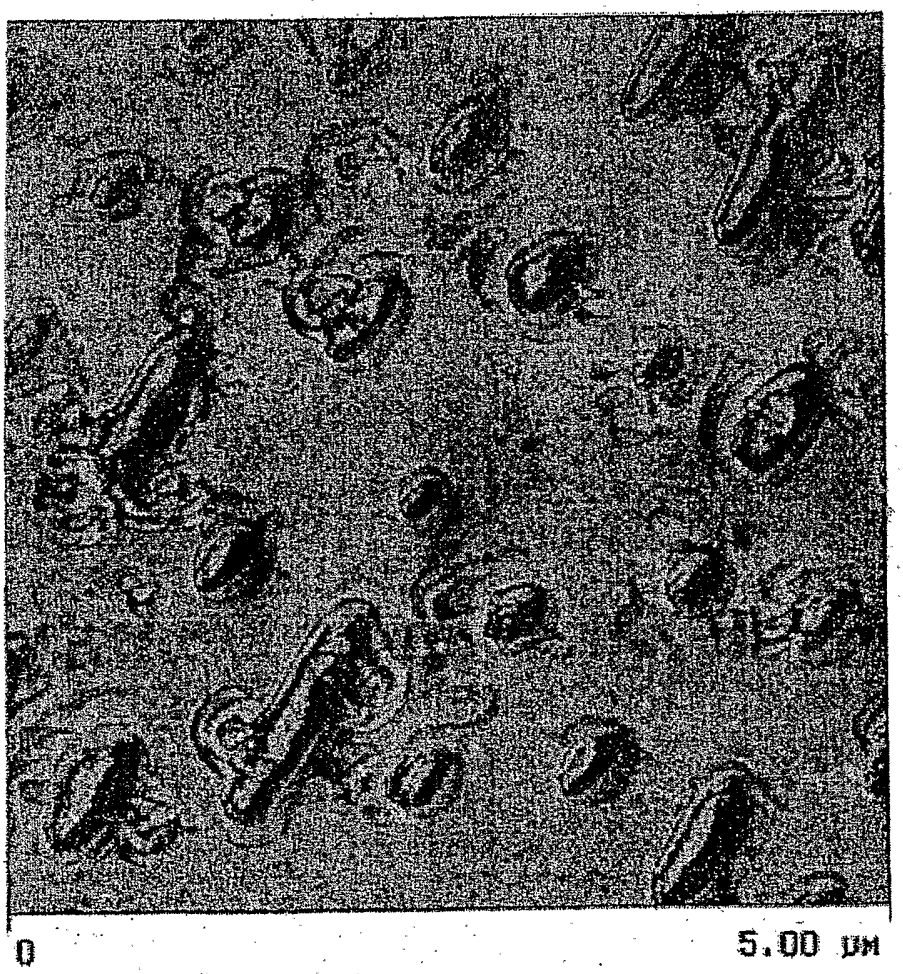


Figure 4

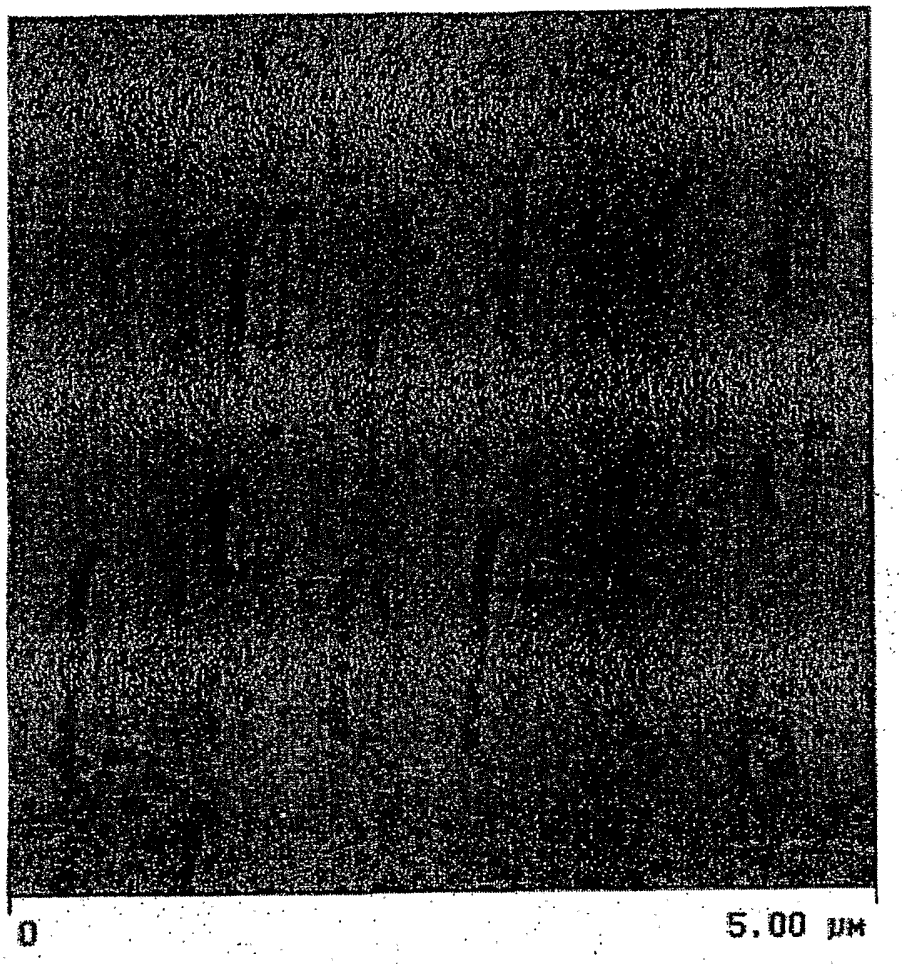


Figure 5