

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 01153**

(54) Compositions pour moulage à base de polyamide et d'élastomère thermoplastique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 77/00, 53/02.

(22) Date de dépôt 16 janvier 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Jacqueline Cerny et Robert Troncy.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Perret, Centre de recherches des carrières, service brevets,
69190 Saint-Fons.

La présente invention concerne des compositions à base de polyamide et d'élastomères thermoplastiques séquencés ayant des propriétés de résilience améliorées, destinées à l'obtention d'objets moulés.

Les polyamides non modifiés qui présentent une grande résistance à la rupture permettant un emploi dans de nombreuses applications industrielles peuvent toutefois présenter des insuffisances ou inadaptations à l'application envisagée, telles que par exemple une résilience un peu faible ou un module d'élasticité un peu élevé. De nombreuses solutions ont été proposées pour modifier les propriétés physiques des polyamides.

Ainsi par exemple le brevet français 2.343.018 revendique des compositions élastoplastiques comprenant des mélanges de polyamide et de caoutchouc réticulé de type polybutadiène ou copolybutadiène-styrène.

Le brevet français 2.354.367 revendique des compositions à base d'un copolymère séquencé partiellement hydrogéné comprenant au moins deux blocs terminaux de polymère A d'un monoalcényle arène ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 5.000 et 125.000 et au moins un bloc intermédiaire de polymère B d'un diène conjugué ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 10.000 et 300.000, dans lequel la proportion des blocs terminaux de polymère A est comprise entre 8 et 55 % du poids du copolymère séquencé et pas plus de 25 % des doubles liaisons arène des blocs de polymère A et au moins 80 % des doubles liaisons aliphatiques des blocs de polymère B ont été réduites par hydrogénéation, caractérisées en ce que la composition comprend

25 a) 100 parties en poids du copolymère séquencé partiellement hydrogéné et

b) 5 à 200 parties en poids d'un polyamide

Les exemples de ce brevet montrent toutefois que la résistance au choc, l'élasticité et la flexibilité sont fortement réduites avec

...

des teneurs en polyamide supérieures à 50 % par rapport au mélange total. Ceci est principalement dû au fait que les copolymères séquencés mis en œuvre, ne sont pas compatibles avec les polymères polaires, comme les polyamides.

5 Il a été trouvé de façon surprenante que l'on pouvait augmenter la résilience et diminuer le module d'élasticité des polyamides et particulièrement du polyhexaméthylène adipamide sans affecter les autres propriétés physiques en incorporant des quantités faibles de copolymères séquencés, quantités variant de 5 à 40 % et de préférence de 8 à 30 %.

10 On a trouvé des compositions à base de polyamide et de copolymères séquencés d'un monoalcényle arène et d'un diène conjugué caractérisées en ce que la composition comprend de 8 à 30 parties en poids du copolymère séquencé pour 100 parties en poids du mélange polyamide-copolymère.

15 Par polyamide on entend essentiellement le Nylon 6 (polymère d'epsilon caprolactame), le Nylon 6,6 (polymère d'hexaméthylène diamine et d'acide adipique), le Nylon 6,10 (polymère d'hexaméthylène diamine et d'acide sébacique), le Nylon 11 (polymère d'acide oméga-amino undécanoïque), le Nylon 4 (polymère de pyrrolidone), le Nylon 7 (polymère 20 d'acide aminoheptanoïque), le Nylon 9 (polymère d'acide 9-amino nonanoïque) ainsi que tous les mélanges de ces polymères et les copolymères obtenus à partir des monomères cités ci-dessus. On préférera toutefois le Nylon 6 et le Nylon 6,6.

25 Par copolymères séquencés d'un monoalcényle arène (A) et d'un diène conjugué (B) on entend essentiellement les copolymères blocs obtenus à partir d'une part d'un monoalcényle arène tel que le styrène ou l'alphaméthylstyrène et d'autre part d'un diène conjugué tel que le butadiène ou l'isoprène. De tels copolymères qui peuvent être sélectivement hydrogénés selon le brevet USP 3.595.942, cette amélioration 30 apportant essentiellement une meilleure compatibilité avec les polymères alpha oléfiniques, font aussi partie des copolymères séquencés utilisables selon l'invention.

Les copolymères séquencés peuvent être linéaires, radiaux ou ramifiés.

...

Des procédés pour préparer de tels polymères sont connus dans la technique. La structure des copolymères séquencés est déterminée par les techniques de polymérisation. Par exemple, des polymères linéaires sont obtenus par introduction successive des monomères désirés dans le 5 récipient à réaction quand on utilise des initiateurs tels que des lithium-alcoyles ou du dilithiostilbène, ou par couplage d'un copolymère séquencé à deux segments avec un agent de couplage difonctionnel. Des structures ramifiées, par ailleurs, peuvent être obtenues par utilisation d'agents de couplage appropriés ayant une fonctionnalité envers les 10 polymères progéniteurs de trois ou plus. Le couplage peut être effectué avec des agents de couplage multifonctionnels tels que des dihalogéno-alcanes ou -alcènes ainsi que certains composés polaires tels que des halogénures de silicium, des siloxanes ou des esters d'alcools mono-hydriques avec des acides carboxyliques. La présence de tous résidus de 15 couplage dans le polymère peut être ignorée pour une description suffisante des polymères formant une partie des compositions de la présente invention. De même, dans le sens général, les structures spécifiques peuvent aussi être ignorées. L'invention s'applique spécialement à l'utilisation de polymères ayant la configuration des espèces 20 typiques suivantes :

polystyrène-polybutadiène-polystyrène (SBS)
polyéthylène-polysisoprène-polystyrène (SIS)
poly(α -méthylstyrène)-polybutadiène-poly(α -méthylstyrène)
(α MeS-B- α MeS.) et
25 poly(α -méthylstyrène)-polysisoprène-poly- α -méthylstyrène)
(α MeS-I- α MeS)

Les blocs de polymère tant A que B peuvent être des blocs d'homopolymères ou des blocs de copolymères statistiques du moment que chaque bloc contient une quantité prédominante d'au moins une classe 30 des monomères caractérisant les blocs comme défini ci-dessus. Ainsi, les blocs A peuvent comprendre des blocs de copolymère styrène/alpha-méthylstyrène ou des blocs de copolymère statistique styrène/butadiène du moment que les blocs individuellement contiennent une quantité prédominante de monoalcényl arènes. L'expression "monoalcényl arène" doit être

...

comprise comme englobant le styrène et ses analogues et homologues comprenant l' α -méthylstyrène et des styrènes substitués au noyau, en particulier des styrènes méthylés au noyau. Les monoalcényl arènes préférés sont le styrène et l' α -méthylstyrène, et le styrène est 5 particulièrement préféré. Les blocs B peuvent comprendre des homopolymères de butadiène ou d'isoprène, des copolymères de butadiène avec l'isoprène et des copolymères d'un de ces diènes avec un monoalcényl arène, du moment que les blocs B contiennent une quantité prédominante des mailles de diène conjugué.

10 Les masses moléculaires moyennes des blocs individuels peuvent varier entre certaines limites. Le copolymère séquencé présent dans la composition selon l'invention comporte au moins deux blocs terminaux de polymère A d'un monoalcényl arène et au moins un bloc intermédiaire de polymère B d'un diène conjugué.

15 La proportion des blocs du polymère B doit être comprise entre 65 et 85 % du poids du copolymère séquéncé.

On a obtenu de bons résultats avec un copolymère triséquéncé dont la structure chimique correspond à la formule générale simplifiée :

SSS - 8888 - SSS S étant le styrène et

20 8 le butadiène

On a trouvé que les quantités de copolymères séquencés à mettre en œuvre pour obtenir une modification significative des propriétés des compositions de polyamide, pouvaient varier de 5 à 40 % et de préférence de 8 à 30 %.

25 Il va de soi que des quantités un peu inférieure à 5 % : conduisent aussi à des résultats mais la modification des propriétés physiques des compositions est alors très faible. Pour des quantités trop importantes de polymères séquencés on se heurte alors à des problèmes de mise en oeuvre.

30 Le polyamide et le copolymère séquéncé, ainsi d'ailleurs que tous les adjuvants habituellement utilisés dans les compositions de polyamide : stabilisants, colorants, pigments, charges, agents nucléants etc... peuvent être mélangés d'une manière quelconque permettant une bonne homogénéisation. D'une manière préférable on opère ce mélangeage

35 des produits sous forme de poudre à froid dans un mélangeur classique

• • •

puis on homogénéise le mélange à chaud dans un dispositif qui fournit un cisaillement comme par exemple une boudineuse à une ou plusieurs vis.

Les compositions selon l'invention sont utilisables pour la plupart des applications techniques du polyamide mis en oeuvre. Elles 5 peuvent être moulées par injection, par extrusion.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1

On charge dans un mélangeur à sec en Y de type MORITZ

- 44 kg de polyhexaméthylèneadipamide en poudre ayant une 10 granulométrie moyenne de 300 microns et un indice de viscosité de 145 déterminé selon la norme ISO R 307
- 4,110 g d'une cire vendue par HOECHST sous le nom de cire 15 TMCa W₃ qui est une cire de synthèse du type des cires obtenues par saponification partielle des esters montaniques
- 88 g d'un agent nucléant
- 6 kg d'un élastomère thermoplastique triséquencé de butadiène et de styrène ayant un indice de fluidité en 20 g/10 min. de 6 déterminé suivant la méthode ASTM D 1238 - 65 T et un pourcentage en poids de 28 % de styrène et de 72 % de butadiène.

Le mélange obtenu est homogénéisé sur extrudeuse dégazeuse de marque Prodex ayant un diamètre de vis D de 63 mm et une longueur de 26 D. Les températures d'extrusion sont comprises entre 270°C et 295°C. 25 L'extrudeuse étant équipée d'une filière à 2 trous, on obtient des joncs qui sont granulés. La composition est moulée sur une masse à injecter chauffée entre 270 et 280°C.

On obtient des éprouvettes entaillées de 60 x 10 x 4 mm destinées à mesurer le choc CHARPY selon la norme AFNOR NFT 51035 et des 30 éprouvettes de flexion de 100 x 10 x 4 mm (norme NFT 51001).

On obtient les résultats suivants exprimés en Kilojoule par m² : Kj/m² et en mégapascal : MPa comparativement à des éprouvettes ayant la même composition hormis la présence de copolymère triséquencé

...

Flexion en MPa

	EH 0		EH 50	
	Contrainte maxi : Module		Contrainte Maxi : Module	
Polymère témoin	116	2960	49	1250
5	Composition selon l'invention	88 \pm 0,4	2090 \pm 39	44 \pm 0,9
				1090 \pm 14

Choc CHARPY en KJ/m²

	EH 0		EH 50	
	Polymère témoin	4		8
10	Composition selon l'invention	5,7 \pm 0,4	10,1 \pm 0,4	

A EH 50 les reprises d'eau des éprouvettes sont les suivantes :

15 Polymère témoin + 2,1 %
Composition selon l'invention : éprouvette flexion + 1,67 %
éprouvette choc + 1,54 %

Exemple 2

On opère comme indiqué à l'exemple 1 et avec les mêmes constituants mais avec des proportions différentes à savoir

- 20 - 4.500 g de polyamide
- 500 g d'élastomère thermoplastique butadiène-styrène
- 9 g de cire
- 11,25 g d'agent nucléant

Le mélange a lieu pendant 10 minutes sur mélangeur type MORITZ tournant à 16 t/mn.

Le mélange obtenu est homogénéisé sur extrudeuse dégazeuse de marque TROESTER ayant un diamètre de vis D de 45 mm et une longueur de 28 D, chauffée entre 230 et 270°C. On obtient un jonc qui est granulé. Avec ces granulés on prépare sur presse à injecter chauffée entre 270 et 280°C des éprouvettes comme précédemment.

On obtient les résultats suivants

Flexion en MPa

	EH 0	EH 50
	Contrainte maxi : Module	Contrainte Maxi : Module
10 Polymère témoin	116 : 2960	49 : 1250
Composition selon l'invention	93,4 ± 0,8 : 2275 ± 39	47,6 ± 0,2 : 1150 ± 23

Choc CHARPY en KJ/m²

	EH 0	EH 50
Polymère témoin	4	8
15 Composition selon l'invention	6 ± 0,3	9,4 ± 0,5

A EH 50 les reprises d'eau des éprouvettes sont les suivantes
polymère témoin : + 2,1 %
composition selon l'invention : + 1,7 %

Exemples 3 à 5

20 On opère comme indiqué à l'exemple 1 mais avec respectivement 10 %, 20 % et 30 % d'élastomère thermoplastique en poids pour 100 du mélange polyamide et élastomère thermoplastique.

...

On obtient les résultats suivants sur des éprouvettes conditionnées à EH 0

Flexion en MPa

		Contrainte maxi	Module
5	Polymère témoin	116	2960
Composition avec 10 % élastomère	94 \pm 0,7	2300 \pm 39	
Composition avec 20 % élastomère	76 \pm 0,7	1900 \pm 28	
Composition avec 30 % élastomère	57 \pm 0,5	1420 \pm 18	

Flexion en MPa

		Choc CHARPY en KJ/m ²
10	Polymère témoin	4
Composition avec 10 % élastomère	7,7 \pm 0,63	
Composition avec 20 % élastomère	7,5 \pm 0,28	
Composition avec 30 % élastomère	6,5 \pm 0,29	

15 On constate que si la souplesse augmente et que si la résilience baisse sensiblement avec l'augmentation de la quantité d'élastomère, la résistance au choc se maintient dans une zone intéressante.

Exemple 6

20 On opère comme indiqué à l'exemple 1 mais au polyhexane-éthylène adipamide on substitue du polycaprolactame et le taux d'élastomère est de 10 % en poids du mélange.

On obtient les résultats suivants sur des éprouvettes conditionnées à EH 0

...

Flexion en MPa

	: Contrainte maxi	: Module
	:	:
Polymère témoin	: 118 \pm 1,7	: 2950 \pm 55
	:	:
Composition selon l'invention	: 76 \pm 0,9	: 2020 \pm 54
	:	:

5 L'addition de 10 % d'élastomère rend le polycaprolactame plus souple et augmente sa résistance au choc.

...

- REVENDICATIONS -

- 1 - Compositions à base de polyamide et de copolymère séquencé d'un monoalcényl arène et d'un diène conjugué caractérisées en ce que la composition comprend de 8 à 30 parties en poids du copolymère séquencé pour 100 parties en poids du mélange polyamide-copolymère.
- 5 2 - Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polyamide est le polyhexaméthylène adipamide et le polycaprolactame.
- 3 - Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le copolymère séquencé est un élastomère thermoplastique triséquencé de butadiène et de styrène.
- 10 4 - Objets moulés obtenus à partir de compositions selon les revendications 1 à 3.