



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2280884 C 2003/08/12

(11)(21) **2 280 884**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 1999/08/27

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/02/27

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2003/08/12

(30) Priorité/Priority: 1998/08/27 (98 10895) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C08L 67/02

(72) Inventeurs/Inventors:
BOUILLOUX, ALAIN, FR;
TEZE, LAURENT, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ELF ATOCHEM S.A., FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES COMPRENANT UNE PHASE RETICULEE

(54) Title: THERMOPLASTIC COMPOUNDS COMPRISING A CROSS-LINKED PHASE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne de nouvelles compositions thermoplastiques comprenant un polymère thermoplastique dans lequel est incorporée une phase réticulée provenant de la réaction d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé, d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide carboxylique insaturé, et d'un produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé ou d'un acide alphaomegaaminocarboxylique. Les compositions selon l'invention sont utiles dans la fabrication de tubes par extrusion.



COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES COMPRENANT UNE PHASE RÉTICULÉE

ABRÉGÉ

L'invention concerne de nouvelles compositions thermoplastiques comprenant un polymère thermoplastique dans lequel est incorporée une phase réticulée provenant de la réaction d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé, d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide carboxylique insaturé, et d'un produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé ou d'un acide alphaomegaaminocarboxylique. Les compositions selon l'invention sont utiles dans la fabrication de tubes par extrusion.

COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES COMPRENANT UNE PHASE RÉTICULÉE

La présente invention concerne des compositions thermoplastiques comprenant une phase réticulée.

- 5 Les polymères thermoplastiques tels que, par exemple, les polyamides ou les polyesters saturés (PET et PBT) doivent être modifiés soit pour pouvoir résister aux chocs, en particulier à basse température, soit pour modifier leur module de flexion. Cette modification consiste à incorporer des polyoléfines ou des caoutchoucs dans ces thermoplastiques.
- 10 Quand on incorpore des polyoléfines dans ces thermoplastiques, il est utile que ces polyoléfines soient réticulées. Cette réticulation est utile pour obtenir une viscosité élevée de cette phase polyoléfinique et donc, par exemple, favoriser la dispersion de ces polyoléfines dans la matrice thermoplastique. Cette réticulation peut être aussi utile, par exemple, pour
- 15 que la phase polyoléfinique qui apporte une résistance au choc ne pénalise pas la tenue en température et/ou le vieillissement thermique d'un polyamide.

Le brevet américain No. 5.208.292 décrit des PET et des PBT modifiés par un mélange de polyoléfines fonctionnalisées qui réagissent

20 entre elles. Il s'agit de la réaction d'un copolymère éthylène/acrylate d'alkyle/méthacrylate de glycidyle avec un copolymère éthylène/acrylate d'alkyle/anhydride maléique. On ajoute aussi un catalyseur pour favoriser cette réaction. Ce catalyseur est, par exemple, une amine tertiaire ou des phosphines.

25 Le brevet européen No. 400.890 décrit des PET et des PBT contenant des copolymères éthylène/acrylate d'alkyle/méthacrylate de glycidyle réticulés par:

- soit des diamines

- soit des copolymères contenant de l'anhydride maléique
 - soit des copolymères ayant des fonctions OH
 - soit des diacides ou des copolymères éthylène/acide (méth)acrylique
- 5 - soit des aminoacides.

Le brevet européen No. 382.539 décrit des polyamides contenant des copolymères éthylène acrylate d'alkyle/anhydride maléique réticulés par des diamines ou des produits ayant deux fonctions OH.

10 Ces réticulations sont parfois insuffisantes ou ne fonctionnent pas de façon reproductibles.

La Demanderesse a maintenant découvert que si on ajoute un produit (C) comprenant au moins un acide carboxylique insaturé ou un acide alphaomegaaminocarboxylique à un mélange d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé et d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide carboxylique insaturé, le tout étant incorporé dans un polymère thermoplastique, on obtenait très facilement un copolymère thermoplastique contenant une phase réticulée.

15

La présente invention concerne une composition thermoplastique comprenant un polymère thermoplastique dans lequel est incorporée une phase réticulée provenant de la réaction:

20

- d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé,
 - d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide carboxylique insaturé, et
 - d'un produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé ou un acide alphaomegaaminocarboxylique.
- 25

À titre d'exemples de polymères thermoplastiques, on peut citer les polyesters saturés, les polyamides et, les alliages de polyesters saturés avec du polycarbonate.

Le terme polyester 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
5 d'au moins un glycol choisi parmi le groupe constitué du neopentylglycol, du 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
10 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 poly(1,4-butylène) téréphtalate (PBT), le 1,4-cyclohexylène diméthylène téréphtalate/isophtalate) et d'autres esters dérivés d'acides aromatiques
15 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 tétraméthylène bis(p-oxybenzoïque), l'acide éthylène bis (para oxybenzoïque), l'acide 1,3-triméthylène bis (p-oxybenzoïque) et des glycols
20 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 2,16 kg, peut varier de 2 à 100 et avantageusement de 10 à 80.

25 On entend par polyamide les produits de condensation:

- d'un ou plusieurs aminoacides, tels les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque

d'un ou plusieurs lactames tels que caprolactame, oenantholactame et lauryllactame;

- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines, telles l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine, la
5 métaxylyènediamine, le bis-p-aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique; ou

des mélanges de certains de ces monomères ce qui conduit à des
10 copolyamides, par exemple le PA-6/12, par condensation du caprolactame et du lauryllactame.

On peut utiliser des mélanges de polyamide.

À titre d'exemples de produits (A), on peut citer ceux contenant de l'éthylène et un époxyde insaturé.

15 Selon une première forme de réalisation préférée de l'invention, le produit (A) est soit un copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, soit une polyoléfine greffée par un époxyde insaturé.

S'agissant de la polyoléfine greffée par un époxyde insaturé, on entend par polyoléfine les polymères comprenant des motifs oléfines tels
20 que, par exemple, des motifs éthylène, propylène, butène-1, ou tout autre alpha oléfine. À titre d'exemples, on peut citer:

- les polyéthylènes tels que les LDPE, HDPE, LLDPE ou VLDPE, le polypropylène, les copolymères éthylène/propylène, les EPR (éthylène/propylène Rubber) ou encore les PE métallocènes (copolymères
25 obtenus par catalyse monosite),

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), les copolymères blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), les copolymères blocs

styrène/isoprène/styrène (SIS), les copolymères blocs styrène/éthylènepropylène / styrène, les éthylène / propylène / diène (EPDM);

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés, ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés.

Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi le LLDPE, le VLDPE, le polypropylène, les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle. La densité peut être avantageusement comprise entre 0,86 et 0,965, l'indice de fluidité (MFI) peut être compris entre 0,3 et 40 (en g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg).

S'agissant des copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on peut citer par exemple les copolymères de l'éthylène d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé ou les copolymères de l'éthylène, d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé et d'un époxyde insaturé. La quantité d'époxyde peut être jusqu'à 15 % en poids du copolymère et la quantité d'éthylène d'au moins 50 % en poids.

Avantageusement, le produit (A) est un copolymère de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé.

De préférence, le (meth)acrylate d'alkyle est tel que l'alkyle possède 2 à 10 atomes de carbone.

Le MFI (indice de fluidité à l'état fondu) de (A) peut être par exemple entre 0,1 et 50 (g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg).

Des exemples d'acrylate ou methacrylate d'alkyle utilisables sont notamment le methacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de nbutyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Des exemples d'époxydes insaturés utilisables sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le methacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et endocisbicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

Selon une autre forme de réalisation préférée de l'invention, le produit (A) est un produit ayant deux fonctions époxyde tel que, par exemple, le diglycidyl ether du bisphenol A (DGEBA).

À titre d'exemples de produits (B), on peut citer ceux contenant de l'éthylène et un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, le produit (B) est soit un copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, soit une polyoléfine greffée par un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

La polyoléfine peut être choisie parmi les polyoléfines citées plus haut et devant être greffées par un époxyde insaturé.

Des exemples d'anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé utilisables comme constituants du produit (B) sont notamment l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride tétrahydrophthalique.

À titre d'exemples, on peut citer les copolymères de l'éthylène d'un (méth)acrylate d'alkyle, d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et les copolymères de l'éthylène, d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé.

La quantité d'anhydride carboxylique insaturé peut être jusqu'à 15 % en poids du copolymère et la quantité d'éthylène d'au moins 50 % en poids.

Avantageusement, le produit (B) est un copolymère de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et d'un anhydride carboxylique insaturé. De préférence, le (méth)acrylate d'alkyle est tel que l'alkyle possède 2 à 10 atomes de carbone.

5 Le (méth)acrylate d'alkyle peut être choisi parmi ceux cités plus haut. Le MFI de (B) peut être par exemple entre 0,1 et 50 (g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg).

Quant au produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé, on peut citer à titre d'exemples les produits (B) hydrolysés en tout ou partie. Le
10 produit (C) est par exemple un copolymère de l'éthylène et d'un acide carboxylique insaturé et avantageusement un copolymère de l'éthylène et de l'acide (méth)acrylique.

On peut encore citer les copolymères de l'éthylène, d'un (méth)acrylate d'alkyle et de l'acide acrylique,

15 Ces copolymères ont un MFI entre 0,1 et 50 (g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg).

La quantité d'acide peut être jusqu'à 10 % en poids et de préférence 0,5 à 5 %. La quantité de (méth)acrylate est de 5 à 40 % en poids.

Le produit (C) peut aussi être choisi parmi les acides
20 alphaomegaaminocarboxyliques tels que, par exemple, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$, $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COOH}$ et $\text{NH}_2\text{(CH}_2\text{)}_{11}\text{-COOH}$ et, de préférence, l'acide aminoundecanoïque.

La proportion de produits (A) et (B) nécessaire pour former la phase réticulée est déterminée selon les règles habituelles de l'art par le nombre de
25 fonctions réactives présentes dans les produits (A) et dans (B).

Par exemple, dans les phases réticulées contenant le produit (C) choisi parmi les acides alphaomegaaminocarboxyliques, si le produit (A) est un copolymère de l'éthylène d'un (méth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde

insaturé et le produit (B) un copolymère de l'éthylène, d'un (meth)acrylate d'alkyle et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé, les proportions sont telles que le rapport entre les fonctions anhydride et les fonctions epoxy soit voisin de 1. La quantité d'acide alphaomegaaminocarboxylique est alors de
 5 0,1 à 3 % et, de préférence, 0,5 à 1,5 % en poids des produits (A) et (B).

S'agissant de produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé choisi, par exemple, parmi les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/acide acrylique, la quantité de produits (C) et (B) peut être choisie de telle sorte que le nombre de fonctions acide et de fonctions anhydride
 10 soit au moins égal au nombre de fonctions époxyde. Avantageusement, on utilise des produits (B) et (C) tels que le produit (C) représente 20 à 80 % en poids du produit (B), et de préférence 20 à 50 %.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si on ajoutait en plus du produit (C) un catalyseur.

15 Ces catalyseurs sont généralement utilisés pour les réactions entre les epoxy et les anhydrides.

Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (A) et la fonction anhydride ou acide présente dans (B), on peut citer notamment:

- 20 - des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-
 25 tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsulfamine;
- le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO);
 - des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine; et

- des alkyldithiocarbamates de zinc.

La quantité de ces catalyseurs est avantageusement de 0,1 à 3 % et, de préférence, 0,5 à 1 % en poids des produits (A) + (B) + (C).

La quantité de phase réticulée contenue dans le polymère thermoplastique est fonction des propriétés recherchées de la composition. La phase réticulée peut être de quelques % jusqu'à 80 % en poids de la composition, c'est-à-dire de l'ensemble du polymère thermoplastique et de la phase réticulée.

Les compositions selon l'invention sont préparées à l'état fondu dans des extrudeuses ou des malaxeurs selon les techniques habituelles des thermoplastiques. Elles sont disponibles sous forme de granulés. Il suffit ensuite de fondre ces granulés par exemple dans une extrudeuse qui alimente par exemple un dispositif d'extrusion soufflage. On peut aussi préparer directement les compositions selon l'invention en ajoutant les différents constituants dans une extrudeuse qui alimente le dispositif d'extrusion soufflage.

Dans ce dernier cas, l'extrudeuse doit être adaptée aux conditions de mélange et de réaction des précurseurs de la phase réticulée.

Il est donc clair que les compositions selon l'invention sont thermoplastiques.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre aussi des charges, des ignifugeants, des agents glissants ou antibloquants, des antioxydants et des anti U.V.

S'agissant de polyamides, des compositions avantageuses sont telles que:

- le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyamide 6 (PA-6), le polyamide 12 (PA-12), le polyamide 6-6, le copolyamide de 6/12 et le polyamide 11;

- le produit (A) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle (méth)acrylate de glycidyle comprenant 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate et 0,1 à 10 % en poids d'époxyde et ayant un MFI entre 0,1 et 20 (en g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg);

5 - le produit (B) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle anhydride maléique comprenant 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate et 0,1 à 10 % en poids d'anhydride et ayant un MFI entre 0,1 et 20 (en g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg); et

10 - le produit (C) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle acide (méth)acrylique comprenant 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate et 0,1 à 10 % en poids d'acide et ayant un MFI entre 0,1 et 20 (en g/10 mn à 190°C sous 2,16 kg).

15 La quantité de phase réticulée (A) + (B) + (C) peut être de 10 à 60 % en poids pour 90 à 40 % en poids de polyamide, et de préférence 30 à 45 en poids pour 70 à 55 % en poids de polyamide.

L'avantage des compositions selon l'invention est la certitude d'obtenir une phase réticulée dans une large plage de fonctionnement de l'extrudeuse et qu'elles sont facilement granulables.

20 L'aspect des tubes obtenus par extrusion des compositions selon l'invention est excellent.

Exemples:

On désigne les produits utilisés de la manière suivante:

Amino 11 = acide aminoundecanoïque

25 PA 1 = Polyamide 6 de MFI compris entre 17 et 20 (sous 235°C/2,16 kg).

LOTADER* 2 : Copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique de composition pondérale 70,9/27,6/1,5 et de MFI 7 (mesuré sous 190°C 2,16 kg).

5 LOTADER 3 : Copolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle de composition pondérale 64,2/28/7,8 et de MFI 7 (mesuré sous 190°C/2,16 kg).

ANTI 51 désigne l'IRGANOX 1098* de CIBA.

ANTI 82 désigne l'HOSTANOX PAR 24* de HOECHST.

10 XXII 275 désigne un accélérateur de réticulation de type diméthylsulfamine (DMS) sous forme de mélange maître MM dans du LOTADER 2.

LUCALÈNE 3119* = Copolymère éthylène/acrylate de butyle/acide acrylique de composition en poids 88/8/4 (BASF). MFI 6 à 8 (190°C/2,16 kg).

15 XX1325 : DABCO sous forme de mélange maître dans du LOTADER 2 (80/20).

Les constituants des compositions selon l'invention sont introduits sous forme de dry-blend ou par des doseurs indépendants dans la trémie d'une extrudeuse double vis corotative WERNER PFLEIDERER de diamètre 40 mm, L/D = 40 (9 fourreaux + 4 entretoises soit une longueur totale de 10 fourreaux).

20 Le débit total de l'extrudeuse peut être choisi à 50, 65 et 80 kg/heure.

Les résultats sont reportés sur le tableau 1 ci-après. Les compositions sont en % poids.

* Marque de commerce

TABLEAU 1

Exemples	H	A	B	C	D	E	F	G
PAI	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6
LOTADER 2	33,53	33,9	34,42	34,29	34,07	22,36	22,36	0
LOTADER 3	9,83	10,13	10,06	10,03	10,18	9,83	11,17	10,7
xxl 275								
(MM avec DMS)	1,34					1,34		
xxl 325								
(MM avec DABCO)		0,67						
Amino 11			0,22	0,11	0,45			
LUCALÈNE 3110								
ANTI 51	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	11,17	11,17	34
ANTI 82	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5
	1,34 % DMS	0,67 % DABCO	0,22 % a 11	0,11 % a 11	0,45 % a 11	0,2	0,2	0,2
						50 % LUCALÈNE avec cata	50 % LUCALÈNE sans cata	100 % LUCALÈNE sans cata
MFI 235°C 5 kg non étuvé	produit non granulable							
à 50 kg/h		0,25	3,21	1,63	3,84	2,55	2,6	0,89
à 65	non mesurable	0,11			3,74	2,56	2,6	
à 80		0,16			0,6	2,63	2,65	
% eau		0,2	0,22	0,25	0,2	0,28	0,28	0,202
Aspect tube		bel aspect	excellent	bel aspect	excellent	excellent	excellent	excellent
MFI 235°C 5 kg séché								
à 50 kg/h								
à 65	non mesurable	0,29	2,4	1,6	3,5	2,2	2,4	0,79
à 80		0,13	1,5		2,4	2,2	2,3	
		0,18	0,83		0,57	2,3	2,4	
% H ₂ O		0,06	0,035	0,04	0,05	0,05	0,05	0,055

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Composition thermoplastique comprenant un polymère thermoplastique dans lequel est incorporée une phase réticulée provenant de la réaction :

- d'un produit (A) comprenant un époxyde insaturé,
- d'un produit (B) comprenant un anhydride d'acide carboxylique insaturé, et
- d'un produit (C) comprenant un acide carboxylique insaturé ou un acide alphaomegaaminocarboxylique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit (A) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de glycidyle.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le produit (B) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/anhydride maléique.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit (C) est un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/acide(méth)acrylique.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polyamides et les polyesters saturés.