

(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
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013223 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C08L 25/06**

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002292

(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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international : 21 juillet 2003 (21.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09485 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR

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,
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, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, 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 abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: THERMOPLASTIC FIREPROOF COMPOSITION BASED ON AROMATIC VINYL POLYMER COMPRISING
MINERAL FILLER DISPERSED IN THE FORM OF NANOPARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION THERMOPLASTIQUE IGNIFUGÉE À BASE DE POLYMERE VINYLE AROMATIQUE COM-
PRENANT UNE CHARGE MINÉRALE DISPERSEE SOUS LA FORME DE NANOPARTICULES

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic fireproof composition based on styrene resin comprising mineral platy filler dispersed in the form of nanoparticles and fireproof compounds. The inventive composition exhibits high fire resistance and sound thermal and mechanical properties. Said composition is used for various applications, in particular for producing TV set covers, monitors and computer centres, office equipment, telephone engineering and electric appliances.

(57) Abrégé : L'invention décrit une composition thermoplastique ignifugée à base de résine styrénique comprenant une charge minérale plaquettaire dispersée sous la forme de nanoparticules et de composés ignifugeants. La composition de l'invention présente une bonne résistance au feu et des bonnes propriétés thermiques et mécaniques. La composition de l'invention est utile dans diverses applications et en particulier dans la préparation des caches téléviseurs, des moniteurs et centrales d'ordinateur, d'appareils pour la bureautique, la téléphonie et appareils électriques.

WO 2004/013223 A2

COMPOSITION THERMOPLASTIQUE IGNIFUGEE A BASE DE POLYMERE VINYLE AROMATIQUE COMPRENANT UNE CHARGE MINERALE DISPERSEE SOUS LA FORME DE NANOPARTICULES

5

La présente invention se rapporte au domaine des résines styréniques, en particulier aux compositions ignifugées à base de résines styréniques et plus particulièrement aux compositions ignifugées à base de résines styréniques chargées avec une charge minérale plaquettaire dispersée sous la forme de nanoparticules.

10

Les polymères à base de styrène sont connus depuis longtemps et sont utilisés dans diverses applications. Parmi eux les polymères résistants aux chocs occupent une place importante. Les modes de synthèses de ces polymères sont largement connus.

15

De manière générale et selon l'application visée ces polymères sont formulés avec les additifs adéquats.

20

Les mélanges à base de polystyrène sont utilisés commercialement dans de nombreuses applications. Néanmoins, certaines d'entre elles nécessitent une résistance améliorée au feu. Pourtant, naturellement, le polystyrène n'est pas très résistant au feu et il est alors nécessaire de le modifier ou de le mélanger avec des additifs améliorant ses performances. Nombre d'entre eux altèrent soit les propriétés thermiques (Vicat ou HDT), soit les propriétés mécaniques du polymère final. Il est alors nécessaire de mélanger un autre polymère permettant de remonter les propriétés ci-dessus. Ce sont alors les propriétés rhéologiques du mélange qui sont altérées, rendant leur mise en œuvre difficile.

25

Par exemple USP 4107232 décrit des compositions à base de résines styréniques contenant l'oxyde de polyphénylène, désigné ci-après par PPE et l'oxyde de tri phényle phosphine. Bien que ce genre de formulations soit maintenant bien connu, l'homme du métier est souvent confronté à des difficultés pratiques dans la réalisation des mélanges PPE / résines styréniques. WO 01/68766 a cherché une solution à ce problème en proposant une composition contenant outre les produits précédemment cités une résine phénolique.

30

Comme on le voit, le compromis de l'ensemble de ces propriétés est difficile à obtenir et il est nécessaire de limiter la quantité d'additifs ou d'autres polymères au strict nécessaire.

Le problème que cherche donc à résoudre l'invention est de mettre au point une nouvelle composition thermoplastique à base de résines styréniques ayant une bonne résistance au feu et des bonnes propriétés thermomécaniques exigées par les applications.

La demanderesse a maintenant trouvé que les résines styréniques contenant à la fois une charge minérale dispersée sous la forme de nanoparticules et des additifs ignifugeants classiques présentent l'ensemble souhaité des propriétés thermiques, mécaniques et de résistance au feu.

En effet il est connu que la résistance au feu des résines styréniques est de manière générale apportée par certains additifs notamment par les composés phosphorés comme décrit plus haut.

Il est aussi connu que la dispersion dans les résines styréniques de charge plaquettaire sous la forme de nanoparticules améliore certaines propriétés thermomécaniques de ces résines comme décrit Makromol. Rapid Commun. 21, 57-61 (2000).

La demanderesse vient de trouver que certaines combinaisons d'additifs ignifugeants et de charges plaquettaires permettent un gain important en résistance au feu et en propriétés thermomécaniques.

Un des objets de l'invention est une composition thermoplastique à la fois ignifugée, ayant des bonnes propriétés mécaniques et de fluidité.

La composition thermoplastique ignifugée de l'invention comprend :

- de 30 à 95% en poids de résine styrénique (A) comprenant de 0.1 à 15 % en poids d'au moins une charge minérale plaquettaire dispersée sous la forme de nanoparticules,

- de 0 à 60% en poids du poids total de la composition de polyphénylène éther (B),

- de 5 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un composé phosphoré (C)

- de 0 à 5 % en poids du poids total de la composition d'une résine phénolique (D)

- la composition comprenant en outre tous les additifs et stabilisants nécessaires à sa mise en œuvre et aux applications visées.

La résine styrénique A est au moins un polymère choisi parmi le polystyrène cristal, le polystyrène renforcé aux chocs et les copolymères du styrène.

Le polystyrène cristal est obtenu par la polymérisation du styrène éventuellement en présence de faibles quantités d'autres monomères tels que les dérivés du styrène.

Le polystyrène renforcé aux chocs est obtenu par la polymérisation d'une solution de styrène contenant de 3 à 15 % en poids d'au moins un élastomère et éventuellement d'autres monomères tels que les dérivés du styrène comme l'alpha méthylstyrène.

L'élastomère peut être choisi dans le groupe contenant les polydiènes conjugués tels que le polybutadiène ou le polyisoprène, les copolymères à blocs séquencés ou greffés ayant au moins un bloc à base de polydiènes et au moins un bloc à base de polystyrène.

L'élastomère peut être linéaire ou ramifié de haute ou de basse viscosité.

De préférence l'élastomère est choisi dans le groupe contenant le polybutadiène et les copolymères à blocs ayant au moins un bloc polybutadiène et au moins un bloc polystyrène. Il est de préférence le polybutadiène.

Après polymérisation la phase élastomère est dispersée sous la forme de particules discrètes de diamètre compris entre 0,1 et 10µm.

La polymérisation peut être thermique ou peroxydique. Les modes de synthèses sont largement connus. A titre indicatif on peut à ce sujet consulter l'encyclopédie ULLMANN (encyclopedia of industrial chemistry) vol A21, page 615 et suivantes.

A est de préférence un polystyrène renforcé aux chocs obtenu par la polymérisation en masse de styrène en présence de 5 à 12 % en poids de polybutadiène.

Quel que soit le mode de préparation de la résine styrénique la charge plaquettaire est introduite soit à la synthèse du polymère A en dispersant la charge dans le monomère à polymériser comme décrit dans polymer Bulletin 48, 143-149 (2002), soit par voie de mélange en mélangeant par exemple selon

les techniques habituelles de mélange la charge à disperser avec le polymère A.

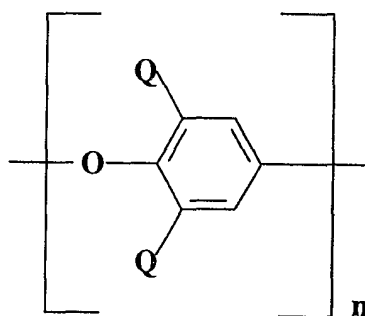
De toutes les manières la forme nanométrique peut être obtenue par exemple par exfoliation à partir d'un composé minéral à structure lamellaire.

5 Cette exfoliation ne peut être que partielle. On obtient alors un mélange de particules élémentaires et d'empilements de celles-ci. Les empilements peuvent être gonflés ou non de polymères. L'état gonflé est appelé état intercalé. Les particules minérales à structures lamellaires peuvent être des argiles comme des montmorillonites ou des dérivés du zirconium ou du titane
10 comme des phosphonites.

Le polyphénylène éther (PPE) utilisé dans les compositions de l'invention est largement décrit dans la littérature. Il peut être préparé par différentes techniques catalytiques à partir des phénols réactifs et leurs dérivés.

A titre indicatif on peut citer USP 3306874, USP 3257357

15 Les produits préférés selon l'invention répondent à la formule générale suivante:



20 dans laquelle n est un entier supérieur à 50, Q est un substitut monovalent choisi dans le groupe contenant l'hydrogène, les halogènes, les radicaux hydrocarbonés.

Le composé préféré de l'invention est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène) éther

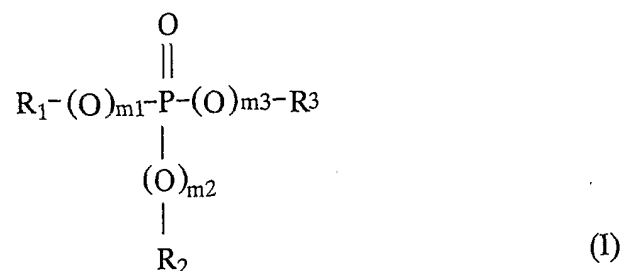
25 Le PPE selon l'invention est utilisé à une teneur comprise entre 0 et 60 % en poids du poids total de la composition.

Les composés phosphorés utilisés dans les compositions de la présente invention sont des composés organophosphorés choisis parmi les organophosphates, les organophosphonites, les organophosphonates, les

organophosphites, les organophosphonites, les organophosphinates et leurs mélanges.

Des composés phosphorés adaptés à la composition de la présente invention sont décrits par exemple dans USP 5672645 et USP 5276077.

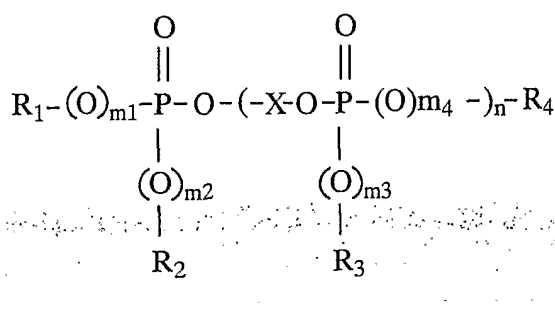
- 5 Les composés préférés selon la présente invention répondent à la formule suivante :



- dans laquelle R1, R2 et R3 représente chacun un aryle ou un arylalkyl et m1, m2 ou m3 sont 0 ou 1.

Les composés préférés sont les monophosphates dans lesquelles m1, m2 et m3 sont 1 et R1, R2 et R3 sont indépendamment méthyle, phényle, crésyl, xylil, cumyl.

- 15 D'autres composés utilisables selon l'invention sont ceux répondant à la formule :



- dans laquelle R1, R2 et R3 représente chacun un aryle ou un arylalkyl, X est un groupe arylène, m1, m2, m3 et m4 sont 0 ou 1 et n est compris entre 0 et 10.

Les composés phosphorés sont utilisés à une teneur comprise entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- La résine phénolique utilisée est connue sous le nom de NOVOLAVC il s'agit d'une résine type phénol/aldéhyde de masse moyenne en poids (Mw) comprise entre 2000 et 5000, préparée par la condensation d'un phénol et d'un

aldéhyde. A titre indicatif on peut citer les descriptions faite par « preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience publishers, New York, 1968 » ainsi que la description faite par FAHRENHOLTZ et KWEI dans Macromolecules 14(1981) 1076-1079.

- 5 La résine phénolique est utilisée à une teneur comprise entre 0 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut éventuellement contenir d'autres additifs tels que les produits ignifugeants, les stabilisants, les plastifiants.

- 10 La composition de l'invention peut être préparée par les techniques classiques de mélangeage telles que le mélange à sec des différents constituants suivi par l'extrusion et la granulation du mélange obtenu.

La composition de l'invention peut être transformée par les techniques de transformation des thermoplastiques telles que l'extrusion, l'injection, le thermoformage ou encore le calandrage.

- 15 Un autre objet de l'invention est l'utilisation dans la préparation d'objets tels que les caches téléviseurs, les moniteurs et centrales d'ordinateur, les appareils pour la bureautique, la téléphonie et les appareils électriques. Ceux objets constituent aussi un objet de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique de polymère styrénique résistante au feu comprenant :

- 5 - de 30 à 95% en poids de résine vinyle aromatique(A) comprenant de 0.1 à 15 % en poids d'au moins une charge minérale dispersée sous la forme de nanoparticules,
- de 0 à 60% en poids du poids total de la composition de polyphénylène éther (B),
- 10 - de 5 à 30 % en poids du poids total de la composition d'au moins un composé phosphoré (C)
- de 0 à 5 % en poids du poids total de la composition d'une résine phénolique (D)
- la composition comprenant en outre tous les additifs et stabilisants
- 15 nécessaire à sa mise en œuvre et aux applications visées .

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la résine vinyle aromatique A est au moins un polymère choisi parmi le polystyrène cristal, le polystyrène renforcé aux chocs et les copolymères du styrène.

20

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que A est un polystyrène renforcé aux chocs obtenu par la polymérisation d'une solution de styrène contenant de 3 à 15 % en poids d'au moins un élastomère.

25

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'élastomère est choisi parmi les poly diènes conjuguées, les polyacrylates à chaînes longues, les copolymères à blocs ayant au moins un bloc poly diènes et au moins un bloc polystyrène.

30

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'élastomère est le polybutadiène.

6. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la charge minérale est une charge minérale plaquettaire choisie dans le groupe

contenant des argiles comme des montmorillonites ou des dérivés du zirconium ou du titane comme les phosphonites.

5 **7.** Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que la charge est l'argile.

8. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la charge minérale est introduite à la synthèse de la résine A.

10 **9.** Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la charge minérale est dispersée dans A par voie de mélange.

10. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le composé phosphoré est choisi parmi les organophosphates, les organophosphonites, les organophosphonates, les organophosphites, les organophosphonites, les organophosphinates et leurs mélanges.

11. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la résine phénolique est une résine obtenue par condensation d'un aldéhyde et d'un phénol.

12. Composition selon la revendication 11 caractérisée en ce que ladite résine est une résine NOVOLAC.

25 **13.** Utilisation de l'une quelconque des compositions des revendications 1 à 12 dans la préparation d'objets tels que les caches téléviseurs, les moniteurs et centrales d'ordinateur, les appareils pour la bureautique, la téléphonie et les appareils électriques.

30 **14.** Objets tels que caches téléviseurs, moniteurs et centrales d'ordinateur, appareils pour la bureautique, la téléphonie et appareils électriques comprenant une composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 12.