

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 140 885**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **22 10749**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 55/02 (2022.01), C 08 L 25/04, 33/14, 33/06,
23/08, C 08 J 5/18**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 18.10.22.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la
demande** : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : Skytech Société anonyme à conseil
d'administration — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : LEMOINE Michaël, Georges et
BOGAERT Thomas, Jacques, Laurent.

⑦3 **Titulaire(s)** : Skytech Société anonyme à conseil
d'administration.

⑦4 **Mandataire(s)** : Lavoix.

⑤4 **Compositions de polymères styréniques de grade extrusion.**

⑤7 **Compositions de polymères styréniques de grade ex-
trusion**

La présente invention concerne une composition
comprenant:

- un polymère styrénique, et
- au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi
les polyoléfinés fonctionnalisés par au moins un hétéro-
cycle comprenant au moins un atome d'oxygène.

Ces compositions sont particulièrement adaptées à des
mises en forme par extrusion.

Figure pour l'abrégié: Aucune

FR 3 140 885 - A1



Description

Titre de l'invention : Compositions de polymères styréniques de grade extrusion

- [0001] La présente invention concerne une composition de polymère styrénique comprenant un ou plusieurs additifs spécifiques. La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'une telle composition. La présente invention concerne en outre l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication d'une pièce. La présente invention concerne également une pièce comprenant une telle composition.
- [0002] Les produits en matières plastiques sont généralement formés à partir de matières plastiques vierges (également appelées matériaux natifs). Par exemple, les polymères styréniques, comme le matériau acrylonitrile-butadiène-styrène (connu sous l'acronyme ABS) ou le polystyrène (connu sous l'acronyme PS) sont des matériaux plastiques utilisés dans de nombreuses applications de la vie quotidienne : biens de consommation, emballages, appareils électroménagers, pièces par exemple de véhicules automobiles, matériaux de constructions de bâtiments.
- [0003] Bien que ces matériaux présentent en tant que tel des propriétés intéressantes, il existe toujours un besoin d'améliorer et/ou de moduler leurs performances en fonction de l'application visée. Par exemple, les polymères styréniques sont souvent mis en œuvre par extrusion. Cependant, ce procédé nécessite que le polymère styrénique présente des caractéristiques adaptées pour ce type de mise en œuvre, c'est-à-dire qu'il présente une bonne extrudabilité.
- [0004] Il existe donc un besoin pour des polymères styréniques présentant une extrudabilité améliorée.
- [0005] De plus, la résistance aux chocs est une propriété majeure des polymères styréniques, qui doit être adaptée à l'application visée.
- [0006] Il existe donc un besoin pour des polymères styréniques présentant à la fois une extrudabilité améliorée et de bonnes performances de résistance au choc.
- [0007] En outre, les attentes de la société en matière de préservation de l'environnement et de réduction de la consommation des ressources sont de plus en plus fortes, et il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux obtenus à partir de matières recyclées, en particulier à partir de polymères styréniques recyclés.
- [0008] L'inconvénient de l'utilisation de matériaux recyclés est que leurs performances sont généralement dégradées par rapport aux performances du matériau vierge initial correspondant. De plus, la future utilisation du polymère recyclé n'est pas nécessairement identique à son utilisation passée, ce qui implique que ses propriétés doivent être modifiées/adaptées à cette nouvelle utilisation.

- [0009] Il existe un besoin pour des polymères styréniques recyclés présentant de bonnes performances, notamment d'extrudabilité, et éventuellement couplées à de bonnes propriétés mécaniques, similaires ou supérieures aux performances de polymères styréniques natifs.
- [0010] Un objectif de la présente invention est donc de fournir une composition de polymère styrénique, en particulier de polymère styrénique recyclé, présentant une bonne extrudabilité.
- [0011] En particulier, un objectif de la présente invention est de fournir une composition de polymère styrénique, en particulier de polymère styrénique recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min.
- [0012] Encore plus particulièrement, un objectif de la présente invention est de fournir une composition de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène, en particulier de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min et/ou de fournir une composition de polystyrène, en particulier de polystyrène recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 6 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 5 g/10min, avantageusement inférieure ou égale à 4 g/10min.
- [0013] Un autre objectif de la présente invention est de fournir une composition de polymère styrénique, en particulier de polymère styrénique recyclé, présentant à la fois une bonne extrudabilité et une résistance aux chocs élevée.
- [0014] Un autre objectif particulier de l'invention est donc de fournir une composition de polymère styrénique, en particulier de polymère styrénique recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min, et une valeur de résistance au choc IZOD supérieure ou égale à 9 kJ/m², de préférence supérieure ou égale à 10 kJ/m².
- [0015] Encore plus particulièrement, un objectif de la présente invention est de fournir une composition de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène, en particulier de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min et une valeur de résistance au choc IZOD supérieure ou égale à 9 kJ/m², de préférence supérieure ou égale à 10 kJ/m², et/ou de fournir une composition de polystyrène, en particulier de polystyrène recyclé, présentant une valeur d'indice de fluidité à chaud inférieure ou égale à 6 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 5 g/10min, avantageusement inférieure ou égale à 4 g/10min et et une valeur de résistance au choc IZOD supérieure ou égale à 6kJ/m², de préférence supérieure ou égale à 8 kJ/m².
- [0016] La présente invention concerne donc une composition comprenant :

- [0017] - un polymère styrénique, et
- [0018] - au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfinés fonctionnalisés par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [0019] De préférence, dans la composition selon l'invention, la teneur massique en additif modificateur de fluidité varie de 2% à 25%, préférentiellement de 3 % à 20 %, plus préférentiellement de 4 % à 15%, encore plus préférentiellement de 5 % à 10 % en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0020] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend en outre un additif modificateur d'impact.
- [0021] De préférence, dans la composition selon l'invention, la teneur massique en additif modificateur d'impact varie de 0,1% à 15%, préférentiellement de 0,5 % à 12 %, plus préférentiellement de 1% à 10%, avantageusement de 2 % à 8 % en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0022] De préférence, dans la composition selon l'invention, le ratio entre la teneur massique totale en additif modificateur de fluidité et la teneur massique totale en additif modificateur d'impact varie de 0,1 à 10, de préférence de 0,2 à 5, avantageusement de 0,3 à 3.
- [0023] De préférence, dans la composition selon l'invention, la teneur en polymère styrénique varie de 75% à 98%, préférentiellement de 80% à 97%, plus préférentiellement de 85% à 96%, encore plus préférentiellement de 90% à 95%, en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0024] De préférence, la composition selon l'invention est caractérisée par un indice de fluidité à chaud (ou Melt Flow Index (MFI) selon la terminologie anglo-saxonne) présentant une valeur inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 12 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min, préférentiellement comprise entre 1 g/10min et 15 g/10min.
- [0025] La valeur de l'indice de fluidité à chaud de la composition selon l'invention est déterminée suivant la norme ISO 1133 (version de 2022).
- [0026] De préférence, la composition selon l'invention est caractérisée par une résistance au choc IZOD d'une valeur supérieure ou égale à 5 kJ/m², préférentiellement supérieure ou égale à 6 kJ/m², plus préférentiellement comprise entre 5 et 20 kJ/m², encore plus préférentiellement comprise entre 6 et 15 kJ/m².
- [0027] La valeur de la résistance au choc IZOD de la composition selon l'invention correspond à la résistance au choc IZOD entaillé à 23 °C déterminée suivant la norme ISO 180 de 2019.

Polymère styrénique

- [0028] La composition selon l'invention comprend au moins un polymère styrénique.
- [0029] Selon l'invention, un polymère styrénique est un polymère issu de la polymérisation

de monomères comprenant au moins du styrène ou un dérivé de styrène, de préférence comprenant au moins du styrène.

[0030] Un polymère styrénique peut donc être un homopolymère de styrène ou de dérivé de styrène, ou un copolymère de styrène et/ou d'un dérivé de styrène et d'au moins un monomère différent du styrène et/ou différent d'un dérivé de styrène, de préférence choisi parmi les monomères comprenant au moins une insaturation, avantageusement choisi parmi le butadiène, l'acrylonitrile et les (méth)acrylate d'alkyle en C1-C6, de préférence les (méth)acrylate de méthyle.

[0031] Dans toute la description, (m)éthyle signifie groupement méthyle ou éthyle et (méth)acrylate signifie acrylate ou méthacrylate.

[0032] Par copolymère, on entend au sens de la présente invention un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères ou plus, chimiquement différents, appelés comonomères.

[0033] Un dérivé de styrène est un monomère de préférence choisi dans le groupe constitué par l' α -méthylstyrène, le β -méthylstyrène, l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'éthylstyrène, le p-tert-butylstyrène, et l' α -méthyl-p-méthylstyrène, l'hydroxystyrène, le vinylxylène, le monochlorostyrène, le dichlorostyrène, le dibromostyrène et le vinylnaphtalène.

[0034] Le polymère styrénique selon l'invention est de préférence choisi parmi les homopolymères de styrène, les homopolymères de dérivés de styrène, les polymères acrylonitrile-butadiène-styrène et les dérivés de polymères acrylonitrile-butadiène-styrène.

[0035] Selon l'invention, un dérivé de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène est un copolymère dans lequel un monomère vinylique aromatique et un monomère de cyanure de vinyle sont greffés à un polymère caoutchouteux.

[0036] Le copolymère caoutchouteux est de préférence choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs à base de diène tels que le polybutadiène, le polystyrène-butadiène et le polyacrylonitrile-butadiène, les caoutchoucs saturés obtenus par hydrogénation de caoutchoucs à base de diène, les caoutchoucs acryliques tels que l'acrylate d'alkyle en C1-C8, l'acrylate de polybutyle et l'acrylate d'éthylhexyle, les caoutchoucs d'isoprène, les caoutchoucs de chloroprène, les caoutchoucs d'éthylène-propylène (EPM) et les caoutchoucs d'éthylène-propylène-diène monomères (EPDM). De préférence, le polymère caoutchouteux est choisi parmi les caoutchoucs à base de diène, plus préférentiellement est du polybutadiène.

[0037] La teneur en polymère caoutchouteux va de préférence de 5 à 30% en poids par rapport au poids total du dérivé de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène

[0038] Le monomère vinylique aromatique est de préférence choisi dans le groupe constitué par le styrène, l' α -méthylstyrène, le β -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'éthylstyrène, l'hydroxystyrène, le vinylxylène, le monochlorostyrène, le dichlorostyrène, le dibro-

mostyrène et le vinylnaphtalène, et est de préférence le styrène.

- [0039] La teneur en composé vinylique aromatique va de préférence de 35 à 80% en poids par rapport au poids total du dérivé de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène.
- [0040] Le monomère de cyanure de vinyle est de préférence choisi parmi les nitriles saturés tels que l'acrylonitrile et les nitriles insaturés tels que le méthacrylonitrile et l'éthacrylonitrile, et est de préférence l'acrylonitrile.
- [0041] La teneur en composé de cyanure de vinyle va de préférence de 15 à 35% en poids par rapport au poids total du dérivé de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène.
- [0042] Avantagement, le polymère styrénique est choisi parmi les homopolymères de styrène et les polymères acrylonitrile-butadiène-styrène. Le polymère styrénique selon l'invention est donc de préférence un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène ou un polystyrène. Selon un mode de réalisation, le polymère styrénique selon l'invention est un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène. Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention est caractérisée par un indice de fluidité à chaud présentant une valeur inférieure ou égale à 15 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 12 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 10 g/10min, préférentiellement comprise entre 1 g/10min et 15 g/10min, et éventuellement une résistance au choc IZOD d'une valeur supérieure ou égale à 7,5 kJ/m², préférentiellement supérieure ou égale à 8 kJ/m², plus préférentiellement supérieure ou égale à 9,8 kJ/m², plus préférentiellement comprise entre 8,5 et 20 kJ/m², encore plus préférentiellement comprise entre 9 et 15 kJ/m², avantagement comprise entre 9,8 et 12,5 kJ/m².
- [0043] Selon un autre mode de réalisation, le polymère styrénique selon l'invention est un polystyrène. Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention est caractérisée par un indice de fluidité à chaud présentant une valeur inférieure ou égale à 6 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 5 g/10min, de préférence inférieure ou égale à 4 g/10min, préférentiellement comprise entre 1 g/10min et 6 g/10min, et éventuellement une résistance au choc IZOD d'une valeur supérieure ou égale à 5 kJ/m², préférentiellement supérieure ou égale à 5,5 kJ/m², plus préférentiellement supérieure ou égale à 6 kJ/m², plus préférentiellement comprise entre 5,5 et 12 kJ/m², encore plus préférentiellement comprise entre 6 et 10 kJ/m², avantagement comprise entre 6 et 9 kJ/m².
- [0044] Selon l'invention, un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène est un polymère obtenu par greffage, de préférence par greffage en émulsion, d'acrylonitrile et de styrène sur un polybutadiène, par dispersion d'un copolymère acrylonitrile-butadiène dans une matrice de copolymère acrylonitrile-styrène ou par polymérisation en masse d'acrylonitrile et de styrène en présence de polybutadiène. De préférence, le polymère acrylonitrile-butadiène-styrène est une résine dans laquelle un copolymère styrène-acrylonitrile est greffé à un polybutadiène.

- [0045] Il comprend en général de 15% à 35% en poids d'acrylonitrile, de 5% à 30% en poids de butadiène et de 35% à 80% en poids de styrène, par rapport au poids total du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène.
- [0046] La nature du polystyrène n'est pas spécialement limité, et peut être du polystyrène atactique, isotactique, syndiotactique ou l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0047] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère styrénique est recyclé.
- [0048] Selon la norme ISO 472 de 2013, un plastique recyclé est un plastique obtenu par transformation dans un procédé de production de déchets plastiques aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins, à l'exception de la valorisation énergétique.
- [0049] Plus précisément, par polymère recyclé, on entend au sens de la présente invention un polymère post-consommation, c'est-à-dire ayant déjà servi à l'usage auquel il était destiné, par exemple pour la fabrication d'un produit de consommation, et qui, autrement, serait mis au rebut comme déchet. Par opposition, un polymère vierge (ou natif) est un polymère obtenu à l'issue du procédé de polymérisation permettant sa préparation à partir d'un ou plusieurs monomères. Il existe également des polymères post-industriels, qui désignent les déchets plastiques générés par les fabricants des produits de consommation mentionnés ci-dessus. Enfin, les polymères post-production sont les déchets générés par les producteurs de matières plastiques. Les propriétés thermomécaniques des polymères post-production sont beaucoup plus proches de celles des polymères vierges que celles des polymères post-consommation ou post-industriel. En effet, un polymère post-consommation a subi des chocs et/ou des variations de températures et/ou des rayonnements UV, et ses propriétés thermomécaniques sont amoindries par rapport à celles d'un polymère vierge ou à celles d'un polymère post-production. Un polymère post-industriel présente également des propriétés modifiées par rapport à un polymère vierge dans la mesure où il a subi des étapes de transformation.
- [0050] Un polymère styrénique recyclé selon l'invention est un polymère styrénique post-consommation ou un polymère styrénique post-industriel, de préférence post-consommation.
- [0051] Avantagusement, le polymère styrénique recyclé est choisi parmi les polystyrènes recyclés, les polymères acrylonitrile-butadiène-styrène recyclés, et l'un quelconque de leurs mélanges. Selon un mode de réalisation, le polymère styrénique selon l'invention est un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé. Selon un autre mode de réalisation, le polymère styrénique selon l'invention est un polystyrène recyclé.
- [0052] Le polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé peut être un mélange consistant en de l'acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé, moins de 8% en poids de polystyrène recyclé, de préférence moins de 3% en poids, par exemple de 0,1% à 8% en poids, et moins de 5% en poids de polypropylène recyclé, de préférence moins de 2% en poids,

par exemple de 0,1% à 5% en poids, par rapport au poids total du polymère recyclé.

- [0053] Typiquement, un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé (ou post-consommation) peut présenter une valeur de fluidité à chaud supérieure ou égale à 15 g/10mins, de préférence supérieure ou égale à 20 g/10mins, de préférence allant de 20 à 35 g/10mins, préférentiellement allant de 20 à 30 g/10mins.
- [0054] Le polystyrène recyclé peut être un mélange consistant en du polystyrène recyclé, moins de 8% en poids de polymère acrylonitrile-butadiène-styrène recyclé, de préférence moins de 5% en poids, par exemple de 0,1% à 8% en poids, et moins de 5% en poids de polypropylène recyclé, de préférence moins de 2% en poids, par exemple de 0,1% à 5% en poids, par rapport au poids total du polymère recyclé.
- [0055] Typiquement, un polystyrène recyclé (ou post-consommation) peut présenter une valeur de fluidité à chaud supérieure ou égale à 5 g/10mins, de préférence supérieure ou égale à 6 g/10mins, de préférence allant de 5 à 10 g/10mins, préférentiellement allant de 6 à 8 g/10mins.
- [0056] Polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène
- [0057] La composition selon l'invention comprend au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [0058] Par polyoléfine fonctionnalisée par au moins un hétérocycle, on entend un polymère comprenant au moins un hétérocycle dans la chaîne principale et/ou sur une chaîne latérale, et étant issu de la polymérisation d'au moins un monomère insaturé, c'est-à-dire un monomère comprenant au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone.
- [0059] De préférence, la polyoléfine fonctionnalisée comprend au moins un groupe fonctionnel de type éther cyclique ou ester cyclique, avantageusement au moins un groupe fonctionnel de type époxyde.
- [0060] De préférence, la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère obtenu par copolymérisation d'un monomère oléfinique (ou insaturé) comprenant au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène, et d'un ou plusieurs autres monomères, différents du monomère oléfinique comprenant au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [0061] Ce copolymère peut être linéaire, ramifié, statistique, greffé, à blocs, ou présenter une structure cœur-couronne ou en peigne.
- [0062] Le monomère oléfinique comprenant au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène est, selon un mode de réalisation particulier, un monomère (méth)acrylique à fonction éther cyclique, de préférence à fonction époxy. Le terme "(méth)acrylique" comprend les monomères acryliques et méthacryliques, ainsi que

leurs sels ou esters d'alkyle en C1-C4, de préférence en C1-C2. Par exemple, les monomères (méth)acryliques à fonction éther cyclique incluent ceux contenant des groupes 1,2-époxy, tels que l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'éther glycidyle d'allyle et l'éthacrylate de glycidyle.

- [0063] Préférentiellement, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction éther cyclique avec au moins un autre monomère différent du monomère (méth)acrylique à fonction éther cyclique.
- [0064] Avantageusement, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les polymères obtenus par copolymérisation de (méth)acrylate de glycidyle avec au moins un autre monomère différent du (méth)acrylate de glycidyle.
- [0065] Le(s) autre(s) monomère(s) sont de préférence choisis parmi les monomères vinyliques.
- [0066] Par monomère vinylique, on entend une molécule organique comprenant au moins une double liaison carbone-carbone. De préférence, le monomère vinylique présente la formule suivante : $\text{CH}_2=\text{CRR}'$, avec R et R' étant indépendamment choisis dans le groupe constitué d'un atome d'hydrogène, un groupement aromatique, de préférence un phényle, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 10 atomes de carbones, saturé ou insaturé, comprenant en outre éventuellement un groupement ester, un groupement nitrile, un groupement carboxyle, un groupement amine ou un groupement amide. De préférence, le(s) autre(s) monomère(s) est(sont) choisi(s) dans le groupe constitué d'un alcène en C2-C8, d'un diène en C4-C8, d'un monomère styrénique et d'un monomère acrylique. Préférentiellement, le(s) autre(s) monomère(s) est(sont) choisi(s) dans le groupe constitué de l'éthylène, du 1-octène, du styrène, du butadiène, de l'acrylonitrile et des (méth)acrylates d'alkyle en C1-C4 (de préférence du (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle).
- [0067] Dans un mode de réalisation préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les polymères obtenus par copolymérisation de (méth)acrylate de glycidyle avec au moins un autre monomère tel que défini ci-dessus. De préférence, la teneur massique en (méth)acrylate de glycidyle varie de 4 à 20% en poids, de préférence de 8 à 15% en poids, par rapport au poids total du polymère obtenu par copolymérisation de (méth)acrylate de glycidyle avec ledit au moins un autre monomère. De préférence, ledit au moins un autre monomère comprend de l'éthylène ou du styrène, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, de préférence un (méth)acrylate de méthyle.
- [0068] Préférentiellement, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les terpolymères obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement le méthacrylate de

glycidyle, d'éthylène ou de styrène, et éventuellement d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, avantageusement un (méth)acrylate de méthyle.

- [0069] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement l'acrylate de méthyle.
- [0070] Avantageusement, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation de méthacrylate de glycidyle, d'éthylène et d'acrylate de méthyle.
- [0071] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement de méthacrylate de glycidyle, de styrène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement le méthacrylate de méthyle.
- [0072] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les copolymères comprenant une chaîne principale constituée d'un copolymère d'éthylène et de 1-octène, et de chaînes latérales constituées d'un terpolymère de styrène, de (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement de méthacrylate de glycidyle et de (m)éthacrylate de (m)éthyle, avantageusement de méthacrylate de méthyle.
- [0073] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les copolymères cœur-couronne avec un cœur de type copolymère dibloc butadiène-styrène et une couronne époxy.
- [0074] Dans un autre mode de réalisation préféré, l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les copolymères obtenus par polymérisation de styrène, d'acrylonitrile et de (méth)acrylate de glycidyle.
- [0075] A titre d'exemple, les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène peuvent être choisies parmi :
- [0076] - le terpolymère de méthacrylate de glycidyle, d'éthylène et d'acrylate de méthyle commercial disponible sous la référence Lotader AX8900® de la société SK-FP,
- [0077] - le copolymère de styrène, de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle disponible sous la référence AddiCo 9300® de la société Rheomod, ou sous la référence Xibond 950® de la société Polyscope,

- [0078] - le copolymère d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle disponible sous la référence IGETABOND® 7M et IGETABOND® E de la société Sumitomo ;
- [0079] - le copolymère branché d'éthylène, de 1-octène, de styrène, de méthacrylate de glycidyle et de méthacrylate de méthyle disponible sous la référence AddiCo 5156® de la société Rheomod,
- [0080] - le copolymère cœur-couronne de styrène et de butadiène présentant des groupements époxy en surface disponible sous la référence SBG-001® de la société Fine Blend Poymer, ou
- [0081] - le copolymère de styrène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de glycidyle disponible sous la référence SAG-002® de la société Fine-blend Polymer.
- [0082] Selon certains modes de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins deux additifs modificateurs de fluidité tels que définis ci-dessus.
- [0083] De préférence, l'additif modificateur d'impact est choisi parmi :
- [0084] - les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement l'acrylate de méthyle,
- [0085] - les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement de méthacrylate de glycidyle, et de styrène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement le méthacrylate de méthyle, et
- [0086] - l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0087] Selon un mode de réalisation, l'additif modificateur de fluidité comprend au moins un premier additif modificateur de fluidité et un deuxième additif modificateur de fluidité. Le premier additif modificateur de fluidité et le deuxième additif modificateur de fluidité sont différents l'un de l'autre et sont de préférence chacun indépendamment un additif modificateur de fluidité selon n'importe quelle variante définie ci-dessus.
- [0088] De préférence, le premier additif modificateur de fluidité est choisi parmi les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement l'acrylate de méthyle.
- [0089] De préférence, le deuxième additif modificateur de fluidité est choisi parmi les ter-

polymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement de méthacrylate de glycidyle, et de styrène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement le méthacrylate de méthyle.

- [0090] De préférence, le ratio entre la teneur massique totale en additifs modificateur d'impact et la teneur massique totale en premier et deuxième additifs modificateur de fluidité varie de 0,1 à 10, de préférence de 0,3 à 8, de 0,5 à 5, préférentiellement de 1 à 3.
- [0091] De préférence, le ratio entre la teneur massique en deuxième additif modificateur de fluidité et la teneur massique en premier additif modificateur de fluidité varie de 0,1 à 5, de préférence varie de 0,2 à 5, préférentiellement de 0,5 à 3, préférentiellement de 0,8 à 1,2.
- [0092] De préférence, la teneur massique en premier additif modificateur de fluidité varie de 0,5% à 10%, de préférence de 1% à 5%, préférentiellement de 1,5% à 3% en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0093] De préférence, la teneur massique en deuxième additif modificateur de fluidité varie de 0,5% à 10%, de préférence de 1% à 5%, préférentiellement de 1,5% à 3% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Additif modificateur d'impact

- [0094] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un additif modificateur d'impact.
- [0095] Par additif modificateur d'impact, on entend un composé chimique qui, lorsqu'il est mélangé à un polymère, rend ledit polymère plus résistant aux chocs. Un additif modificateur d'impact est en particulier un matériau polymérique améliorant les propriétés d'impact d'un polymère, par exemple la résistance au choc IZOD avec entaille à 23°C, tel que déterminé selon la norme ISO 180 (version de 2019). Ce terme est également connu sous les dénominations "modificateurs au choc" ou "additifs choc" ou encore "modificateurs choc". Ce terme est bien connu de l'homme du métier.
- [0096] De préférence, selon l'invention, un additif modificateur d'impact est un additif qui permet à un polymère comprenant 5% en poids de cet additif, par rapport au poids total de mélange polymère-additif, de présenter un taux d'augmentation de sa résistance au choc supérieur ou égal à 1,2, préférentiellement supérieur ou égal à 1,5, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2,0. Ainsi, de préférence, l'additif modificateur d'impact permet d'augmenter d'au moins 10% la résistance au choc IZOD d'une composition consistant en le polymère recyclé et 5% en poids dudit additif modificateur d'impact.
- [0097] Des exemples d'additifs modificateurs d'impact appropriés comprennent par exemple

des polymères greffés, des polymères à noyau et enveloppe et des copolymères séquencés. Ces polymères peuvent être obtenus à partir d'au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par un alcène, un alcadiène, un arène et un acrylate.

- [0098] De préférence, l'additif modificateur d'impact est un copolymère obtenu à partir d'au moins un monomère vinylique, de préférence tel que défini ci-dessus.
- [0099] De préférence, l'additif modificateur d'impact est un copolymère d'éthylène et/ou de styrène, c'est-à-dire qu'au moins un des comonomères du copolymère est choisi parmi le styrène et l'éthylène.
- [0100] De préférence, l'additif modificateur d'impact comprend un copolymère issu de la copolymérisation d'au moins deux monomères choisis dans le groupe constitué d'un alcène en C2-C8, d'un diène en C4-C8, d'un monomère styrénique et d'un monomère acrylique.
- [0101] Préférentiellement, l'additif modificateur d'impact comprend un copolymère issu de la copolymérisation d'au moins deux monomères choisis dans le groupe constitué de l'éthylène, du butène, du styrène, du butadiène, de l'acrylonitrile, du (méth)acrylate de (m)éthyle et du (méth)acrylate de butyle .
- [0102] Dans certains modes de réalisation, l'additif modificateur d'impact est fonctionnalisé ou greffé. Le copolymère d'éthylène fonctionnalisé ou greffé peut comprendre des composés polaires, comprenant par exemple une fonction anhydride ou époxy, de préférence cycliques, préférentiellement l'anhydride maléique ou le (méth)acrylate de glycidyle.
- [0103] De préférence, l'additif modificateur d'impact est choisi parmi :
- [0104] - les copolymères d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle,
- [0105] - les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène modifiés présentant un taux de butadiène supérieur ou égal à 60% en poids par rapport au poids total du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène modifié,
- [0106] - les copolymères styrène-éthylène/butène-styrène greffés par de l'anhydride maléique,
- [0107] - les copolymères éthylène-acrylate de butyle, éventuellement greffés par de l'anhydride maléique,
- [0108] - les copolymères obtenus par polymérisation d'anhydride maléique, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et de (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, avantageusement d'acrylate d'éthyle,
- [0109] - les copolymères styrène-butadiène, de préférence les copolymères styrène-butadiène à blocs, de préférence les copolymères styrène-butadiène multiblocs ou diblocs,
- [0110] - les copolymères styrène-éthylène/butène-styrène, de préférence les copolymères

- styrène-éthylène/butène-styrène à blocs, et
- [0111] - l'un quelconque de leurs mélanges.
- [0112] A titre d'exemple de copolymère styrène-éthylène/butène-styrène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique, on peut citer le produit référencé SEBS-g-MA® de la société Kraton Polymer.
- [0113] A titre d'exemple de copolymères styrène-éthylène/butène-styrène greffés par de l'anhydride maléique, on peut citer le produit référencé C1010® de la société Kraton Polymer.
- [0114] A titre d'exemple de copolymères styrène-éthylène/butène-styrène greffés par du méthacrylate de glycidyle, on peut citer le produit référencé 02520 C® de la société Graft polymer.
- [0115] A titre d'exemple de copolymères éthylène-acrylate de butyle, on peut citer le produit Lucofin® 1400PN de la société Lucobit.
- [0116] A titre d'exemple de copolymères éthylène-acrylate de butyle greffés par de l'anhydride maléique, on peut citer le produit Lucofin® 1492 MGH de la société Lucobit.
- [0117] A titre d'exemple de copolymère styrène-butadiène, on peut citer le produit référencé SBS-C3000® de la société Kraton Polymer ou le produit référencé DENKA NSBC® de la société DENKA.
- [0118] A titre d'exemple de copolymère styrène-éthylène/butène-styrène, on peut citer le produit référencé SBS-C2000® de la société Kraton Polymer.
- [0119] A titre d'exemple de copolymère d'éthylène, d'acrylate d'éthyle et d'anhydride maléique, on peut citer le produit référencé Lotader 4700T® de la société SK-FP.
- [0120] *Copolymères d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle*
- [0121] De préférence, le copolymère d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle est un copolymère d'éthylène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle et le méthacrylate de (m)éthyle.
- [0122] De préférence, le copolymère d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle est un copolymère aléatoire. Un tel copolymère peut être préparé à haute pression à partir d'un mélange d'éthylène et/ou de butène et de monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire.
- [0123] Le copolymère d'éthylène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle et le méthacrylate de (m)éthyle comprend de préférence de 5 à 30 % en masse, de préférence de 10% à 30% en masse, de préférence encore de 15% à 31% en

masse de monomère polaire par rapport à la masse totale du copolymère, et de 70 à 95% en masse d'éthylène, de préférence de 70% à 90% en masse, de préférence encore de 69 à 85% en masse par rapport à la masse totale du copolymère.

- [0124] De préférence, le copolymère d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle est un copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle.
- [0125] A titre d'exemple de copolymère d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle, on peut citer les copolymères éthylène/méthylacrylate commerciaux disponibles sous la référence Lotryl ®29MA03T, de la société SK Functional Polymer, les copolymères Elvaloy® (AC1125, AC12024 S, AC1330) de la société Dow, ou les produits EMAC® SP2260, EMAC® SP2403, EMAC® SP2268 de la société Westlake.
- [0126] *Polymère acrylonitrile butadiène styrène modifié présentant un taux de butadiène supérieur ou égale à 60% en poids*
- [0127] De préférence, le polymère acrylonitrile butadiène styrène modifié présentant un taux de butadiène supérieur ou égale à 60% en poids comprend un polymère acrylonitrile butadiène styrène modifié présentant un taux de butadiène allant de 60% à 80%, préférentiellement allant de 60% à 65% en masse par rapport à la masse totale du polymère acrylonitrile butadiène styrène modifié.
- [0128] Ce polymère diffère donc notamment du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène décrit dans la partie « polymère styrénique » ci-dessus en ce qu'il comprend une teneur plus élevée en butadiène (supérieure ou égale à 60% en poids).
- [0129] A titre d'exemple de polymère acrylonitrile butadiène styrène modifié présentant un taux de butadiène supérieur ou égale à 60% en masse, on peut citer le produit référencé KUMHO® HR 181 de la société Korea Kumho Petrochemical.
- [0130] De préférence, l'additif modificateur d'impact est choisi parmi :
- [0131] - les copolymères d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle,
- [0132] - les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène modifiés présentant un taux de butadiène supérieur ou égal à 60% en poids par rapport au poids total du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène modifié, et
- [0133] - l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0134] dans n'importe quelle combinaison de variantes définies ci-dessus pour chacun de ces copolymères.
- [0135] Selon un mode de réalisation, l'additif modificateur d'impact comprend au moins un premier additif modificateur d'impact et un deuxième additif modificateur d'impact. Le premier additif modificateur d'impact et le deuxième additif modificateur d'impact

sont différents l'un de l'autre et sont de préférence chacun indépendamment un additif modificateur d'impact selon n'importe quelle variante définie ci-dessus.

- [0136] La combinaison de deux additifs modificateur d'impact présente avantageusement un effet de synergie sur la résistance au choc IZOD de la composition.
- [0137] De préférence, le premier additif modificateur d'impact est choisi parmi les copolymères d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle tels que décrits ci-dessus.
- [0138] De préférence, le deuxième additif modificateur d'impact est choisi parmi les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène modifiés présentant un taux de butadiène supérieur ou égal à 60% en poids par rapport au poids total du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène modifié.
- [0139] De préférence, le ratio entre la teneur massique totale en premier et deuxième additifs modificateur d'impact et la teneur massique totale en additif modificateur de fluidité varie de 0,1 à 10, de préférence de 0,3 à 8, de 0,5 à 5, préférentiellement de 1 à 3.
- [0140] De préférence, le ratio entre la teneur massique en deuxième additif modificateur d'impact et la teneur massique en premier additif modificateur d'impact varie de 0,1 à 10, de préférence varie de 0,25 à 8, préférentiellement de 0,5 à 5, préférentiellement de 1 à 2.
- [0141] De préférence, la teneur massique en premier additif modificateur d'impact varie de 0,5% à 15%, de préférence de 1% à 10%, préférentiellement de 2% à 7%, avantageusement de 3% à 5% en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0142] De préférence, la teneur massique en deuxième additif modificateur d'impact varie de 1% à 15%, de préférence de 3% à 12%, avantageusement de 5% à 10% en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [0143] Dans ce mode de réalisation, l'additif modificateur de fluidité est de préférence choisi parmi :
- [0144] - les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle, avantageusement l'acrylate de méthyle, et
- [0145] - les terpolymères, de préférence statistiques, obtenus par polymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction époxy, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, avantageusement de méthacrylate de glycidyle, et de styrène, et d'un monomère (méth)acrylique sans fonction éther cyclique, de préférence un (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, préférentiellement un (méth)acrylate de méthyle,

avantageusement le méthacrylate de méthyle.

- [0146] Selon un autre mode de réalisation, l'additif modificateur d'impact comprend au moins un premier additif modificateur d'impact et un deuxième additif modificateur d'impact, et l'additif modificateur de fluidité comprend au moins un premier additif modificateur de fluidité et un deuxième additif modificateur de fluidité. Les premier et deuxième additifs modificateur d'impact et les premier et deuxième additifs modificateur de fluidité sont de préférence tels que définis ci-dessus. Les teneurs et ratio en premier et deuxième additifs modificateur d'impact et premier et deuxième additifs modificateur de fluidité sont tels que définis ci-dessus concernant le mode de réalisation dans lesquels l'additif modificateur d'impact comprend au moins un premier additif modificateur d'impact et un deuxième additif modificateur d'impact, et le mode de réalisation dans lequel l'additif modificateur de fluidité comprend au moins un premier additif modificateur de fluidité et un deuxième additif modificateur de fluidité.
- [0147] Cette combinaison d'additifs permet avantageusement d'obtenir une composition de polymère styrénique présentant à la fois un indice de fluidité au chaud très largement inférieur ou égale à 10 g/10min, et une résistace au choc très élevée.
- [0148] La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprenant :
- [0149] - une étape de mélange d'un polymère styrénique avec au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [0150] Toutes les définitions et modes de réalisations préférés décrits dans la description ci-dessus s'appliquent.
- [0151] L'étape de mélange s'effectue de préférence à une température comprise entre 200 et 290°C, de préférence entre 220°C et 270°C. L'étape de mélange est de préférence réalisée à l'aide d'une extrudeuse équipée d'une bi-vis co-rotative. La vitesse de rotation de la vis est de préférence comprise entre 150 et 300 tours par minutes, de préférence entre 190 et 250 tours par minutes. De telles conditions permettent avantageusement d'optimiser l'indice de fluidité à chaud, et éventuellement la résistance au choc IZOD de la composition.
- [0152] Lors de l'injection de pièces moulées, la température de l'appareillage vis-fourreau de la presse à injecter doit être compris entre 220°C et 250°C au moment de l'injection. La température du moule préconisée au cours de l'injection est comprise entre 40 et 70°C.
- [0153] La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'une pièce, par exemple une feuille extrudée ou une plaque destinée au thermoformage.
- [0154] La présente invention concerne aussi une méthode de fabrication d'une pièce, de

préférence une feuille extrudée présentant de préférence une épaisseur inférieure ou égale à 500 microns ou une plaque destinée au thermoformage présentant de préférence une épaisseur inférieure à 1 mm, comprenant l'extrusion d'une composition selon l'invention.

- [0155] La présente invention concerne également une pièce, par exemple une plaque présentant de préférence une épaisseur inférieure à 1 mm destinée au thermoformage, ou une feuille extrudée présentant de préférence une épaisseur inférieure ou égale à 500 microns, comprenant une composition selon l'invention.
- [0156] La présente invention concerne également un procédé d'amélioration d'au moins une propriété de processabilité, de préférence l'extrudabilité, et éventuellement d'au moins une propriété mécanique, de préférence la résistance aux chocs, d'un polymère styrénique, de préférence recyclé, comprenant l'ajout au polymère styrénique d'un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène
- [0157] Toutes les définitions et modes de réalisations préférés décrits dans la description ci-dessus s'appliquent.
- [0158] De préférence, le procédé d'amélioration d'au moins une propriété de processabilité, et éventuellement d'au moins une propriété mécanique d'un polymère styrénique est un procédé d'amélioration de l'indice de fluidité au chaud, et éventuellement de la résistance au choc IZOD du polymère polystyrénique, préférentiellement jusqu'à des valeurs telles que définies dans la présente description.
- [0159] La présente invention concerne en outre l'utilisation d'un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène pour améliorer l'extrudabilité, de préférence pour augmenter la fluidité, préférentiellement pour augmenter l'indice de fluidité à chaud, d'un polymère styrénique, de préférence d'un polymère styrénique recyclé.
- [0160] Toutes les définitions et modes de réalisations préférés décrits dans la description ci-dessus s'appliquent.
- [0161] La présente invention concerne aussi l'utilisation d'une combinaison de :
- [0162] - un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène, et
- [0163] - un additif modificateur d'impact,
- [0164] pour améliorer au moins une propriété de processabilité, de préférence l'extrudabilité, et éventuellement d'au moins une propriété mécanique, de préférence la résistance aux chocs, d'un polymère styrénique, de préférence recyclé.
- [0165] Toutes les définitions et modes de réalisations préférés décrits dans la description ci-dessus s'appliquent.

[0166] De préférence, l'utilisation de la combinaison d'additifs pour améliorer au moins une propriété de processabilité et éventuellement d'au moins une propriété mécanique d'un polymère styrénique améliore de l'indice de fluidité au chaud, et éventuellement la résistance au choc IZOD du polymère polystyrénique, préférentiellement jusqu'à des valeurs telles que définies dans la présente description.

[0167] L'invention va maintenant être décrite grâce aux exemples suivants, non limitatifs.

[0168] EXEMPLES

[0169] Dans tous les exemples suivants, les compositions ont été préparées comme suit :

[0170] La matière broyée ABS recyclé ou PS recyclé est mélangée mécaniquement à l'additif modificateur d'impact dans un premier temps, lorsque présent. Lors du compoundage, le ou les additifs modificateurs de fluidité sont ajoutés grâce à des trémies doseuses.

[0171] Dans tous les exemples suivants, les différentes propriétés thermomécaniques des compositions ont été déterminée suivant les normes suivantes :

[0172] IZOD : ISO 180 (version de 2019) ;

[0173] MFI :1133 (version 2022).

[0174] **Exemple 1** : Influence de la nature et la quantité d'additif modificateur de fluidité

[0175] Dans les compositions du tableau 1 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0176] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0177] Additif modificateur de fluidité 1 : Lotader AX8900®

[0178] Additif modificateur de fluidité 2 : AddiCo 9300®

[0179] [Tableaux1]

Ref	Additif modificateur de fluidité 1 (% mass)	Additif modificateur de fluidité 2 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	-	28	8
C1-1	1	-	21,1	-
C1-2	5	-	15,6	8,8
C1-3	8	-	12,3	9,4
C1-4	10	-	18,1	9
C1-5	-	3	12,8	6,4±0,2
C1-6	-	5	11,3	5,6±0,2

[0180] * : exemple comparatif

[0181] Dans les compositions du tableau 2 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0182] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0183] Additif modificateur de fluidité 1 : Lotader AX8900®

[0184] Additif modificateur de fluidité 2 : AddiCo 9300®

[0185] Additif modificateur de fluidité 3: Xibond950®

[0186] Additif modificateur de fluidité 4: Igetabond E®

[0187] Additif modificateur de fluidité 5: Igetabond 7M®

[0188] Additif modificateur de fluidité 6: ABS GMA 00530®

[0189] [Tableaux2]

Ref	Nature de l'additif modificateur de fluidité (5% en masse)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	28	8
C1-7	1	15,6	8,8
C1-8	2	11,3	5,5
C1-9	3	11,8	5,8
C1-10	4	17,1	7,3
C1-11	5	18,7	9,5
C1-12	6	25	8

[0190] * : exemple comparatif

[0191] Ces résultats montrent que l'ajout d'un modificateur de fluidité tel que défini dans la présente demande permet de significativement diminuer l'indice de fluidité à chaud d'un ABS.

[0192] **Exemple 2 : Ajout d'un additif modificateur d'impact**

[0193] Dans les compositions du tableau 3 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0194] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0195] Additif modificateur de fluidité 1 : Lotader AX8900®

[0196] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0197] [Tableaux3]

Ref	Additif modificateur de fluidité 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	-	28	8
C2-1	5	-	15,6	8,8
C2-2	8	-	12,3	9,4
C2-3	8	5	21,4	18,7
C2-4	5	5	20,3	16,7
C2-5*	-	5	25,9	13,8

[0198] * : exemples comparatifs

[0199] Dans les compositions du tableau 4 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0200] Polymère styrénique : PS recyclé

[0201] Additif modificateur de fluidité 1 : Lotader AX8900®

[0202] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0203] [Tableaux4]

Ref	Additif modificateur de fluidité 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C2-0*	-	-	5,7	4,5
C2-6	3	-	4,5	5,7
C2-7	5	-	4,0	6,1
C2-8	7	-	4,3	7
C2-9	7	2,5	4,3	11,4
C2-10*	-	2,5	5,7	7

[0204] * : exemples comparatifs

[0205] Les résultats des tableaux 3 et 4 montrent une synergie entre l'additif modificateur de fluidité et l'additif modificateur d'impact, en particulier en ce qui concerne la résistance au choc. En effet, il est montré que l'ajout de l'additif modificateur de fluidité en combinaison avec un additif modificateur d'impact, entraîne une augmentation significative de la résistance au choc. Ceci est un résultat tout à fait inattendu car

l'additif modificateur de fluidité seul n'a pas d'influence significative sur la résistance au choc de la composition.

[0206] Dans les compositions du tableau 5 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0207] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0208] Additif modificateur de fluidité 3 : Xibond950®

[0209] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0210] [Tableaux5]

Ref	Additif modificateur de fluidité 3 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	-	28	8
C2-11	8	-	6,8	5,1
C2-12	8	3	5,9	6,9
C2-13	8	5	5,7	7,8

[0211] * : exemple comparatif

[0212] **Exemple 3** : Compositions selon l'invention comprenant un additif modificateur de fluidité et deux additifs modificateurs d'impact

[0213] Dans les compositions du tableau 6 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0214] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0215] Additif modificateur de fluidité 3 : Xibond950®

[0216] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0217] Additif modificateur d'impact 2 : HR181®

[0218] [Tableaux6]

Ref	Additif modificateur de fluidité 3 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 2 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	-	-	28	8
C3-1	8	10	-	8,8	9,8
C3-2	8	6,7	3,3	4,0	10,5
C3-3	8	5	5	3,0	10,6
C3-4	8	3,3	6,7	3,1	10,3
C3-5	8	-	10	2,0	8,8
C3-6	6	3,3	6,7	4,8	11,6
C3-7	4	10	-	13,9	12,2
C3-8	4	3,3	6,7	6,8	12,7
C3-9	4	-	10	8,4	10,4
C3-10	3	4	8	7,6	16,3
C3-11	4	4	8	5,9	14,2

[0219] * : exemple comparatif

[0220] Un effet de synergie entre les deux additifs modificateurs d'impact est observé. En effet, à quantité totale d'additif modificateur d'impact équivalente, les compositions C3-2, C3-3 et C3-4 présentent une meilleure tenue mécanique que les compositions C3-1 et C3-5, qui ne comprennent qu'un seul additif modificateur d'impact. La composition C3-8 présente également une meilleure tenue mécanique que les compositions C3-7 et C3-9, qui ne comprennent qu'un seul additif modificateur d'impact

[0221] Dans les compositions du tableau 7 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0222] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0223] Additif modificateur de fluidité 1 : LotaderAX8900®

[0224] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0225] Additif modificateur d'impact 2 : HR181®

[0226] [Tableaux7]

Ref	Additif modificateur de fluidité 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 2 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C1-0*	-	-	-	28	8
C3-12	8	-	-	12,3	9,4
C3-13	8	-	6	10,7	10,2
C3-14	8	2	4	13,2	15,1

[0227] * : exemple comparatif

[0228] **Exemple 4** : Synergie entre additifs modificateur de fluidité et additifs modificateur d'impact

[0229] Dans les compositions du tableau 7 ci-dessous, les matériaux et additifs suivants ont été utilisés :

[0230] Polymère styrénique : ABS recyclé

[0231] Additif modificateur de fluidité 1 : LotaderAX8900®

[0232] Additif modificateur de fluidité 3 : Xibond950®

[0233] Additif modificateur d'impact 1 : Lotryl 29MA03T®

[0234] Additif modificateur d'impact 2 : HR181®

Ref	Additif modificateur de fluidité 1 (% mass)	Additif modificateur de fluidité 3 (% mass)	Additif modificateur d'impact 1 (% mass)	Additif modificateur d'impact 2 (% mass)	MFI (g/10 mins)	IZOD entaillé 23°C (kJ/m ²)
C4-1	4	-	4	8	5,9	14,2
C4-2	2	2	4	8	8,1	18,4

[0235] Ces résultats démontrent que la combinaison d'un ou deux additifs modificateur de fluidité avec deux additifs modificateur d'impact permet d'obtenir des compositions d'ABS présentant à la fois un indice de fluidité à chaud largement inférieur à 10 g/10 mins et une résistance aux chocs extrêmement élevée.

Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant :
- un polymère styrénique, et
 - au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfinnes fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère (méth)acrylique à fonction éther cyclique avec au moins un autre monomère, différent du monomère (méth)acrylique à fonction éther cyclique, de préférence le ou les autres monomères sont choisis parmi les monomères vinyliques.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'additif modificateur de fluidité est choisi parmi les polymères obtenus par copolymérisation de (méth)acrylate de glycidyle avec au moins un autre monomère choisi dans le groupe constitué de l'éthylène, du 1-octène, du styrène, du butadiène, de l'acrylonitrile et des (méth)acrylates d'alkyles en C1-C4.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur massique en additif modificateur de fluidité varie de 2% à 25%, préférentiellement de 3 % à 20 %, plus préférentiellement de 4 % à 15%, encore plus préférentiellement de 5 % à 10 % en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un additif modificateur d'impact.
- [Revendication 6] Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'additif modificateur d'impact est choisi parmi :
- les copolymères d'éthylène et/ou de butène et d'un monomère polaire choisi parmi l'acrylate de (m)éthyle, le méthacrylate de (m)éthyle et le (méth)acrylate de butyle,
 - les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène modifiés présentant un taux de butadiène supérieur ou égal à 60% en poids par rapport au poids total du polymère acrylonitrile-butadiène-styrène modifié,
 - les copolymères styrène-éthylène/butène-styrène greffés par de l'anhydride maléique,
 - les copolymères éthylène-acrylate de butyle, éventuellement greffés par de l'anhydride maléique,

- les copolymères obtenus par polymérisation d'anhydride maléique, d'un alcène en C2-C8, de préférence l'éthylène, et de (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, avantageusement d'acrylate d'éthyle,
- les copolymères styrène-butadiène, de préférence les copolymères styrène-butadiène à blocs, de préférence les copolymères styrène-butadiène multiblocs ou diblocs,
- les copolymères styrène-éthylène/butène-styrène, de préférence les copolymères styrène-éthylène/butène-styrène à blocs, et
- l'un quelconque de leurs mélanges.

- [Revendication 7] Composition selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle la teneur massique en additif modificateur d'impact varie de 0,1% à 15%, préférentiellement de 0,5 % à 12 %, plus préférentiellement de 1% à 10%, avantageusement de 2 % à 8 % en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère styrénique est un polymère acrylonitrile-butadiène-styrène ou un polystyrène.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère styrénique est recyclé.
- [Revendication 10] Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant :
- une étape de mélange d'un polymère styrénique avec au moins un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.
- [Revendication 11] Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la fabrication d'une pièce, par exemple une feuille extrudée ou une plaque destinée au thermoformage.
- [Revendication 12] Pièce, par exemple une plaque destinée au thermoformage ou une feuille extrudée, comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- [Revendication 13] Procédé d'amélioration d'au moins une propriété de processabilité, de préférence l'extrudabilité, et éventuellement d'au moins une propriété mécanique, de préférence la résistance aux chocs, d'un polymère styrénique, de préférence recyclé, comprenant l'ajout au polymère styrénique d'un additif modificateur de fluidité choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène.

[Revendication 14] Utilisation d'un additif modificateur de fluidité choisi parmi les poly-oléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène pour améliorer l'extrudabilité, de préférence pour augmenter la fluidité, préférentiellement pour augmenter l'indice de fluidité à chaud, d'un polymère styrénique, de préférence d'un polymère styrénique recyclé.

[Revendication 15] Utilisation d'une combinaison de :

- un additif modificateur de fluidité choisi parmi les poly-oléfines fonctionnalisées par au moins un hétérocycle comprenant au moins un atome d'oxygène, et
- un additif modificateur d'impact,

pour améliorer au moins une propriété de processabilité, de préférence l'extrudabilité, et éventuellement d'au moins une propriété mécanique, de préférence la résistance aux chocs, d'un polymère styrénique, de préférence recyclé.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
national
 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

FA 910873
FR 2210749

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 114 734 558 A (GUANGDONG KINGFA SCIENTIFIC AND TECH CO LTD ET AL.) 12 juillet 2022 (2022-07-12) * tableau 1 *	1-15	C08L55/02 C08L25/04 C08L33/14 C08L33/06 C08L23/08
X	CN 110 256 805 A (DONGGUAN GUOHENG PLASTIC SCIENCE & TECH CO LTD) 20 septembre 2019 (2019-09-20) * (exemples 1 et 2) *	1-15	C08J5/18
X	CN 107 523 002 A (CHANGXING TIANSHENG ENERGY TECH CO LTD) 29 décembre 2017 (2017-12-29) * (exemples 4 et 5) *	1-8, 10-15	
X	WO 2021/020741 A1 (LOTTE CHEMICAL CORP [KR]) 4 février 2021 (2021-02-04) * exemples *	1-5, 7, 10-15	
X	US 2017/355847 A1 (ZHOU TING [CN] ET AL) 14 décembre 2017 (2017-12-14) * table 1 *	1-3, 5-8, 10-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	CN 106 479 105 A (HONEYWELL INT INC) 8 mars 2017 (2017-03-08) * exemples 44-48, 59-61 *	1-6, 10, 12-15	C08L C08F C09J
X	WO 01/10951 A1 (ATOFINA [FR]; LACROIX CHRISTOPHE [FR]) 15 février 2001 (2001-02-15) * tableau 1 *	1-4	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mai 2023		Degrendel, Magali	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2210749 FA 910873**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **22-05-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 114734558	A	12-07-2022	AUCUN	

CN 110256805	A	20-09-2019	AUCUN	

CN 107523002	A	29-12-2017	AUCUN	

WO 2021020741	A1	04-02-2021	JP 2022542503 A	04-10-2022
			KR 20210014323 A	09-02-2021
			US 2022259421 A1	18-08-2022
			WO 2021020741 A1	04-02-2021

US 2017355847	A1	14-12-2017	CN 104559033 A	29-04-2015
			US 2017355847 A1	14-12-2017
			WO 2016106836 A1	07-07-2016

CN 106479105	A	08-03-2017	AUCUN	

WO 0110951	A1	15-02-2001	AU 7008000 A	05-03-2001
			CA 2346352 A1	15-02-2001
			CN 1319120 A	24-10-2001
			EP 1121391 A1	08-08-2001
			JP 2003506551 A	18-02-2003
			KR 20010079995 A	22-08-2001
			US 6825270 B1	30-11-2004
			WO 0110951 A1	15-02-2001
