



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006477A3

NUMERO DE DEPOT : 09201073

Classif. Internat. : C08L C08F

Date de délivrance le : 06 Septembre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Décembre 1992 à 11H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : NICHELS William, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION THERMOPLASTIQUE, PROCEDE POUR SA PREPARATION, ET UTILISATION.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Septembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Composition thermoplastique,
procédé pour sa préparation, et utilisation

La présente invention concerne une composition thermoplastique comprenant au moins une polyoléfine et un polymère thermoplastique dont la compatibilisation est améliorée. La présente invention concerne également un procédé pour obtenir une telle composition ainsi que son utilisation pour le façonnage d'objets par les procédés d'extrusion, de calandrage, d'injection et de thermoformage.

Les polyoléfines sont des polymères connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques, chimiques et électriques. Leur coût relativement peu élevé en fait un matériau de choix pour un grand nombre d'applications telles que par exemple la formation d'objets façonnés.

Certaines applications requérant des propriétés mécaniques et rhéologiques particulières que ne possèdent pas les polyoléfines prises individuellement, il peut s'avérer intéressant de les mélanger entre elles ou avec d'autres polymères thermoplastiques. Malheureusement les polymères étant généralement non miscibles, on obtient par simple mélange des compositions hétérophasées dans lesquelles la dispersion de la phase minoritaire n'est pas suffisamment fine, homogène et stable. On constate également que l'adhésion entre les phases de ces mélanges n'est pas toujours suffisante pour assurer à l'ensemble de bonnes propriétés mécaniques. Les performances de ces compositions sont dès lors médiocres et leur morphologie susceptible d'être modifiée lors de tout traitement thermique ultérieur. Pour pallier cet inconvénient, il y a lieu de compatibiliser les polymères c'est-à-dire diminuer la tension interfaciale entre les diverses phases polymères et augmenter leur adhésion. Pour ce faire il est possible d'introduire dans le mélange des agents de compatibilisation, synthétisés dans une étape distincte et qui

sont constitués de copolymères contenant des blocs respectivement compatibles avec l'un et l'autre des polymères. De tels composés sont difficiles à obtenir et ne sont réellement efficaces qu'à des concentrations relativement élevées. Il en résulte qu'une

5 telle compatibilisation est difficile à réaliser de manière économique et donne généralement lieu à des mélanges dont certaines performances sont inférieures à celles de leurs polymères constitutifs [Society of Plastics Engineers - VII Internat. Conf. - 1991, pages 575-592 (SHELL)].

10 Il est également possible d'augmenter la compatibilité entre les polymères par couplage de leurs chaînes macromoléculaires. De tels couplages peuvent être obtenus par introduction dans le mélange de composés susceptibles de générer des radicaux libres comme décrit par exemple dans *Advances Polymer Technology*, 10

15 (3), 163 (1990). Selon ce document on n'obtient des mélanges satisfaisants qu'à la condition d'utiliser des polymères de viscosités voisines. En outre dans un tel procédé, on observe en plus des réactions souhaitées de couplage entre les chaînes macromoléculaires de chacun des polymères, des réactions para-

20 sites de dépolymérisation ou de couplage préférentiel des chaînes appartenant à un même polymère. Ces réactions parasites conduisent à des modifications parfois importantes des propriétés des polymères initiaux et les compositions ainsi obtenues ne présentent pas les performances souhaitées.

25 On a maintenant trouvé des compositions à base de polyoléfine ne présentant pas les inconvénients de celles décrites précédemment.

La présente invention concerne à cet effet une composition thermoplastique comprenant au moins :

- 30 - une polyoléfine (A),
- un polymère thermoplastique (B), et
- au moins un composé (C) dérivé de composé(s) fonctionnel(s) (D) comprenant un ou plusieurs groupements choisis parmi les doubles et triples liaisons carbone-carbone et les groupements
- 35 carboxyliques substitués.

Par polyoléfine (A), on entend essentiellement les homopolymères et copolymères des alpha-oléfines contenant de 2 à 20 atomes de carbone telles que, par exemple, l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, les méthyl-1-butènes, les méthyl-1-pentènes, le 1-octène et le 1-décène. Dans le cadre de la présente invention, sont également considérés comme polyoléfines les copolymères des alpha-oléfines décrites ci-avant avec d'autres monomères insaturés tels que les acides organiques insaturés et leurs dérivés, les esters vinyliques, les composés vinyliques aromatiques, les vinylsilanes ainsi que les dioléfines aliphatiques et monocycliques non conjuguées, les dioléfines alicycliques ayant un pont endocyclique et les dioléfines aliphatiques conjuguées. A titre d'exemples de ces monomères insaturés on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, le méthylméthacrylate, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, l'anhydride maléique, l'acétate et le butyrate de vinyle, le styrène et le méthylstyrène, le vinyltriméthylméthoxysilane et le γ -méthacryloyloxypropyltriméthoxysilane ainsi que l'hexadiène-1,4, le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le butadiène et l'isoprène. Le plus souvent les polyoléfines (A) appartiennent à l'ensemble des polymères partiellement ou semi-cristallins tels que définis par exemple dans "Plastics Engineering" 2nd edition, R.J. CRAWFORD, PERGAMON PRESS (1987), pages 3 et 4.

Parmi les polyoléfines mentionnées ci-avant, on utilise généralement les homopolymères de l'éthylène, du propylène et du 1-butène et les copolymères de ces monomères. De préférence on utilise des homo- et copolymères du propylène et de l'éthylène et plus particulièrement les homo- et copolymères du propylène. Dans le cas des copolymères, ceux-ci peuvent comprendre en outre d'autres comonomères tel que par exemple l'hexène ou le 1-butène.

Les compositions selon la présente invention comprennent également un polymère thermoplastique (B). Ce polymère thermoplastique (B) est généralement choisi parmi les polyoléfines telles que définies ci-avant, les polymères du chlorure de

vinyle, les polyphénylène éthers, les polysulfures de phénylène, les polysulfones, les polycétones, les polyacétals, les polyéthercétones, les polyamides, les polyimides, les polyesters, les polystyrènes et les polycarbonates. Les polymères
5 thermoplastiques dérivés de monomères comportant une insaturation éthylénique tels que les polyoléfines, le polychlorure de vinyle et le polystyrène conviennent bien. Ces différents polymères thermoplastiques, leurs propriétés ainsi que les différents procédés pouvant être utilisés pour leur obtention sont bien
10 connus de l'homme du métier et font partie de l'état de la technique.

On utilise préférentiellement, à titre de polymère thermoplastique (B), une deuxième polyoléfine dont la composition chimique est différente de la composition chimique de la polyoléfine (A). Le plus souvent, ce polymère thermoplastique (B)
15 fait partie des polyoléfines appartenant à l'ensemble des polymères semi-cristallins tels que définis ci-avant. Les compositions dans lesquelles le polymère thermoplastique (B) est choisi parmi les homopolymères et copolymères des alpha-oléfines
20 contenant de 2 à 20 atomes de carbone de composition chimique différente de celle de la polyoléfine (A) donnent de bons résultats.

Par polyoléfines de compositions chimiques différentes, on entend aussi bien des polyoléfines dont les chaînes polymères
25 comprennent une ou plusieurs unités monomères différentes que des polyoléfines dérivées des mêmes unités monomères mais dans lesquelles les quantités respectives de ces unités monomères et/ou leur répartition sont différentes.

De préférence la polyoléfine (A) et le polymère thermoplastique (B) constituent un mélange biphasique. On obtient de bons
30 résultats lorsque l'unité monomère prépondérante en poids de la polyoléfine (A) est différente de celle du polymère thermoplastique (B).

De préférence la polyoléfine (A) est choisie parmi les homo-
35 et copolymères du propylène et le polymère thermoplastique (B) est choisi parmi les homo- et copolymères de l'éthylène.

Les compositions selon la présente invention comprennent outre la polyoléfine (A) et le polymère thermoplastique (B), au moins un composé (C) dérivé d'un ou plusieurs composés fonctionnels (D) comprenant un ou plusieurs groupements choisis
5 parmi les doubles et triples liaisons carbone-carbone et les groupements carboxyliques substitués.

A titre de composés fonctionnels (D) comprenant une ou plusieurs doubles ou triples liaisons carbone-carbone on peut citer les oléfines, les polymères diéniques et en particulier les
10 polymères diéniques liquides et les quinones. Des exemples concrets d'oléfines sont les oléfines aliphatiques telles que le dodécène-1 et l'octadécène-1, les oléfines aromatiques telles que le styrène, l' α -méthylstyrène, le 1,1 diphényléthylène, le stilbène, le phénylacétylène, la vinylpyridine et le vinyl-
15 naphthalène, les di- et tri-oléfines aromatiques telles que le divinylbenzène, le triallylisocyanurate, les dioléfines aliphatiques non conjuguées telles que l'hexadiène-1,4, les dioléfines monocycliques non conjuguées telles que le 4-vinyl-
20 cyclohexène, les dioléfines alicycliques ayant un pont endocyclique telles que le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidènenorbornène et les dioléfines aliphatiques conjuguées telles que le butadiène ou l'isoprène. Dans le cadre de la présente invention, on entend également par oléfines les alkyl-
et phénylvinyléthers.

25 A titre de polymère diénique liquide on peut citer le polybutadiène liquide.

A titre de quinones on peut citer les 1,2- et 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthylbenzoquinone, la 2-chloro-1,4-benzoquinone, le chloranile.

30 Par composés (D) comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques substitués on entend les composés comprenant au moins un groupement tel que défini par les formules suivantes :

- COOR (I)
- COX (II)
- 35 - CONR₁R₂ (III)
- COYCO (IV)

Dans ces formules, R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, X représente un atome d'halogène, R₁ et R₂ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et Y représente un atome d'oxygène ou un groupe NH. Des exemples concrets de ces composés sont les acides carboxyliques et leurs dérivés tels que par exemple l'anhydride maléique, l'anhydride difluoromaléique, la maléimide et ses dérivés, les dérivés acryliques tels que par exemple les méthacrylates d'alkyle et l'acrylonitrile.

Dans le cadre de la présente invention, on distingue deux types de compositions préférentielles selon la nature du composé (C).

Les premières comprennent au moins un composé (C) dérivé d'au moins un composé fonctionnel (D) comprenant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone conjuguées. Des composés fonctionnels (D) de ce type sont l'isoprène, le butadiène, le styrène et le divinylbenzène. Le divinylbenzène et le styrène donnent de bons résultats.

Les secondes comprennent au moins un composé (C) dérivé d'au moins deux composés fonctionnels (D) choisis respectivement parmi les composés électrodonneurs et électroaccepteurs.

A titre de composés électroaccepteurs, on utilise préférentiellement l'anhydride maléique, les alkylmaléates, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle et les maléimides. A titre de composés électrodonneurs, on utilise de préférence le styrène, le divinylbenzène, le butadiène, l'isoprène, l'acétate de vinyle et le méthylméthacrylate. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque le composé (C) est un dérivé du styrène et de l'anhydride maléique.

Dans les compositions selon la présente invention, les proportions des différents constituants (A), (B) et (C) dépendent de leur nature chimique exacte, de leurs propriétés physiques et chimiques et des performances souhaitées pour la composition. En général la quantité de composé (C) est inférieure ou égale à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition. Le plus

souvent, cette quantité est inférieure ou égale à 30 % en poids et de préférence inférieure ou égale à 15 % en poids. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque la quantité de composé (C) est inférieure ou égale à 10 % en poids et plus
5 particulièrement inférieure ou égale à 5 % en poids. La quantité minimale de composé (C) peut être très faible. On observe déjà un effet favorable lorsque cette quantité est supérieure ou égale à 0,005 % en poids, plus particulièrement supérieure ou égale à 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition. On
10 obtient de bons résultats lorsque cette quantité est supérieure ou égale à 0,05 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les quantités respectives de la polyoléfine (A) et du polymère thermoplastique (B) sont généralement telles que leur
15 rapport en poids est de 0,01 à 100, de préférence de 0,05 à 20 et plus particulièrement de 0,1 à 10.

Les compositions selon la présente invention peuvent contenir d'autres additifs conventionnels tels que par exemple des stabilisants, des lubrifiants, des agents antistatiques, des
20 agents de nucléation, des fibres de verre ou toutes autres charges utilisées habituellement en association avec les différents constituants.

Les compositions selon la présente invention présentent les nombreux avantages décrits ci-après. En particulier, elles
25 présentent une dispersion des phases polymères remarquablement fine, homogène et stable. On entend généralement par dispersion stable, une dispersion qui se conserve en fondu en l'absence de cisaillement ou de malaxage. Une telle caractéristique peut permettre de mettre en oeuvre les compositions selon la présente
30 invention de nombreuses fois sans observer de diminution trop importante des propriétés.

On remarque également que l'adhésion entre les phases polymères est remarquablement élevée ce qui confère aux compositions selon l'invention de bonnes propriétés mécaniques.

35 Un autre avantage des compositions selon la présente invention est que les polymères qui les constituent conservent

une grande partie de leurs propriétés initiales. On n'observe par exemple pas de modification importante de leur viscosité ou de leur indice de fluidité. Les compositions selon la présente invention présentent par conséquent le plus souvent une combinaison optimale des propriétés de leurs polymères constitutifs.

Un avantage supplémentaire des compositions selon la présente invention est qu'elles ne donnent pas lieu, lors de leur mise en oeuvre, à la formation d'agglomérats de viscosité plus élevée susceptibles d'altérer les propriétés des objets ainsi obtenus.

Ces divers avantages sont présents même lorsque les deux polymères (A) et (B) présentent des viscosités fort différentes.

Enfin on remarque que dans certains cas, principalement lorsque la polyoléfine (A) est un polymère du propylène et plus particulièrement lorsque le polymère thermoplastique (B) est un polymère de l'éthylène, les compositions selon la présente invention possèdent de manière inattendue des propriétés rhéologiques et viscoélastiques particulières. En particulier, ces compositions possèdent une tenue en fondu caractérisée par une viscosité élongationnelle élevée à bas gradient de vitesse. Dans certains cas également, les compositions selon l'invention présentent, à l'état fondu, une augmentation de la résistance à la déformation lors de l'allongement ou de l'extension. Un tel phénomène est généralement appelé "durcissement sous tension" ou encore "strain hardening".

Ces différents avantages rendent les compositions selon l'invention particulièrement intéressantes pour l'obtention par injection ou par extrusion d'objets façonnés. En particulier, les compositions selon la présente invention qui présentent les propriétés rhéologiques particulières décrites ci-avant sont particulièrement bien adaptées à la formation d'objets façonnés par extrusion ou injection soufflage, thermoformage ou enduction. Ces compositions conviennent également particulièrement bien pour la formation de mousses. De telles utilisations constituent dès lors un second aspect de la présente invention.

Les conditions dans lesquelles sont obtenues les compositions selon la présente invention constituent un troisième aspect de la présente invention.

5 Les compositions selon la présente invention sont obtenues dans un procédé impliquant le mélange en fondu d'au moins une polyoléfine (A) avec un polymère thermoplastique (B) en présence d'un ou plusieurs composés fonctionnels (D) comprenant un ou plusieurs groupements choisis parmi les doubles et triples liaisons carbone-carbone et les groupements carboxyliques substitués.

10 Le plus souvent ce mélange en fondu est réalisé dans des conditions telles qu'il y ait réaction au moins partielle des molécules de composés (D) entre elles et/ou avec les polymères (A) et/ou (B) pour former le ou les dérivés (C).

15 De préférence le procédé d'obtention des compositions selon la présente invention ne comprend qu'une seule étape de mélange en fondu des polymères (A) et (B) en présence du(es) composé(s) (D).

20 Les conditions dans lesquelles est effectué ce mélange ne sont pas critiques pour autant qu'elles induisent la fusion au moins partielle des polymères (A) et (B). De préférence elles sont telles qu'il y a fusion complète des constituants (A), (B) et (D). La température à laquelle est réalisé le mélange en fondu n'est pas critique pour autant qu'il y ait mélange entre les divers constituants qui se trouvent à l'état fondu. Généralement cette étape de mélange en fondu est effectuée à une température supérieure à la température de fusion du constituant ayant la température de fusion la plus élevée.

25 De préférence la température à laquelle est effectuée ce mélange ne dépasse pas la température de décomposition des polymères (A) et (B). Généralement on travaille à une température ne dépassant pas 400°C, de préférence pas 300°C, et plus particulièrement pas 250°C. La température minimale à laquelle est effectué le mélange en fondu est fonction des températures de fusion des différents constituants. Généralement elle est supérieure ou égale à 100°C, de préférence supérieure ou égale à

130°C et plus particulièrement supérieure ou égale à 150°C.

La durée du mélange est choisie en tenant compte de la nature des constituants mis en oeuvre et de la température de mélange. Cette durée varie généralement de 5 secondes à 120 minutes, le plus souvent de 10 secondes à 30 minutes.

Les quantités respectives des constituants (A), (B) et (D) mises en oeuvre ne sont pas critiques. Le plus souvent on met en oeuvre

- de 1 à 100 parties en poids de polyoléfine (A),
- de 1 à 100 parties en poids de polymère thermoplastique (B) et
- pour 100 parties de l'ensemble de la polyoléfine (A) et du polymère thermoplastique (B), de 0,005 à 100 parties en poids de composé(s) fonctionnel(s) (D).

De préférence la quantité de composé fonctionnel (D) mis en oeuvre pour réaliser de tels mélanges est supérieure ou égale à 0,01 partie plus particulièrement supérieure ou égale à 0,02 partie en poids. Cette quantité est généralement inférieure ou égale à 60 parties en poids, de préférence inférieure ou égale à 30 parties en poids. On obtient de particulièrement bons résultats lorsque la quantité de composé fonctionnel (D) est inférieure ou égale à 15 parties en poids et plus particulièrement inférieure ou égale à 10 parties en poids. Des quantités de composé fonctionnel (D) inférieures à 5 parties en poids conviennent bien.

Lorsque l'on met en oeuvre à titre de composés fonctionnels (D) un composé électrodonneur et un composé électroaccepteur la quantité respective de ces composés n'est pas critique pour autant que la quantité totale de composé fonctionnel mise en oeuvre soit respectée. Il peut néanmoins être souhaitable de mettre en oeuvre ces deux composés fonctionnels (D) dans des rapports molaires proches de l'unité. En général le rapport molaire entre le composé électrodonneur et le composé électro-accepteur varie de 0,5 à 2, de préférence de 0,7 à 1,5 et plus particulièrement de 0,8 à 1,2.

Dans le procédé selon la présente invention, on met en

oeuvre des quantités respectives de polyoléfine (A) et de polymère thermoplastique (B) telles que leur rapport en poids est de 0,01 à 100, de préférence de 0,05 à 20 et plus particulièrement de 0,1 à 10.

5 Pour effectuer le mélange on peut utiliser tous les dispositifs connus à cet effet. Ainsi, on peut travailler indifféremment avec des malaxeurs de type externe ou interne. Les malaxeurs de type interne sont les plus appropriés et parmi eux les malaxeurs discontinus de type BRABENDER et les malaxeurs
10 continus tels que les extrudeuses. Le mélange peut être effectué dans les conditions habituelles bien connues de l'homme du métier.

L'ordre d'introduction des constituants dans le malaxeur n'est pas critique. On peut indifféremment les introduire iso-
15 lément et successivement ou réaliser un prémélange de la polyoléfine (A) avec le polymère thermoplastique (B) ou avec le composé (D), du polymère thermoplastique (B) avec le composé (D) ou encore des polymères (A) et (B) et du composé (D) simultanément.

20 Dans le procédé de l'invention, on met généralement en oeuvre également un composé susceptible de générer des radicaux libres.

Des exemples de tels composés sont les imides halogénés telles que par exemple le N-bromosuccinimide, les peroxydes
25 organiques tels que le peroxyde de benzoyle et de dicumyle, l'hydroperoxyde de cumène, le 2,5-diméthyl-2,5-ditertiobutylperoxyhexane, les persulfates tels que les persulfates de potassium ou d'ammonium et les composés diazo tels que l'azobisisobutyronitrile etc. De préférence les composés susceptibles de
30 générer des radicaux libres sont choisis de manière à ce qu'ils se décomposent aux températures auxquelles est effectué le mélange en fondu.

Lorsque de tels composés sont utilisés, ils sont mis en oeuvre dans des quantités inférieures ou égales à 1 partie en
35 poids pour 100 parties de l'ensemble de la polyoléfine (A) et du polymère thermoplastique (B), de préférence inférieures ou égales

à 0,5 partie et plus particulièrement inférieures ou égales à 0,1
partie en poids pour 100 parties de l'ensemble de la polyoléfine
(A) et du polymère thermoplastique (B). Ces composés sont
généralement mis en oeuvre dans des quantités supérieures ou
5 égales à 0,0025 partie de préférence supérieures ou égales à
0,005 partie et plus particulièrement supérieures ou égales à
0,01 partie pour 100 parties de l'ensemble de la polyoléfine (A)
et du polymère thermoplastique (B).

Le procédé selon la présente invention présente l'avantage
10 d'être particulièrement simple à mettre en oeuvre. Il permet
également d'obtenir de manière reproductible et dans des laps de
temps particulièrement courts les compositions thermoplastiques
décrites ci-avant.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention.

15 Exemple 1

Une extrudeuse de type MDK/E46B commercialisée par BUSS est
aménagée de manière à ce que le corps principal comprenne les
trois zones successives reprises ci-après :

- 20 zone 1 : zone d'introduction et de malaxage des réactifs
zone 2 : zone centrale de réaction
zone 3 : zone munie d'un évent permettant le dégazage des
réactifs n'ayant pas réagi.

La zone 2 est isolée des zones 1 et 3 par deux bagues de
restriction.

25 Cette extrudeuse est alimentée à un débit de 10 kg/h par un
mélange contenant par kilo :

- 678,5 g de polypropylène d'indice de fluidité égal à
1 g/10 min, mesuré selon la norme ISO 1133 à 230°C sous 2,16
kg, et commercialisé sous la dénomination ELTEX[®] P HF001 P par
30 SOLVAY SA (polyoléfine (A)),
- 291 g de polyéthylène d'indice de fluidité égal à 1,8 g/10 min,
mesuré selon la norme ISO 1133 à 190°C sous 2,16 kg, et commer-
cialisé sous la dénomination ELTEX B 4020 P par SOLVAY SA
(polymère thermoplastique (B)),
35 - 30 g d'anhydride maléique
- 0,5 g de 2,5-diméthyl-2,5-ditertiobutyl-peroxyhexane (DHBP).

On introduit dans la zone 2, à l'aide d'une pompe doseuse 38 g de styrène par kg de mélange. L'injecteur est placé à 280 mm de l'alimentation principale de l'extrudeuse.

Les conditions d'extrusion sont :

- 5 température de l'huile de chauffage
- vis du co-malaxeur : 160°C
- zones 1 et 2 : 220°C
- zone 3 et vis de granulation : 200°C
vitesses de rotation des vis
10 - vis du co-malaxeur : 150 tr/min
- vis de granulation : 15 tr/min.

La composition obtenue dont l'indice de fluidité, mesuré à 230°C sous 2,16 kg, est égal à 0,73 g/10 min est analysée par micro-photographie optique en contraste de phase à un grossissement de 750 X (fig. 1). La phase minoritaire (polyéthylène) se présente sous forme de nodules de petite taille (1 à 2 μm) répartis de manière remarquablement homogène.

15 La stabilité morphologique de cette composition est analysée de la manière décrite ci-dessous.

20 Une coupe micrographique est placée sur une platine chauffante et soumise au programme thermique suivant :
- élévation de la température jusqu'à 200°C à raison de 20°C/min,
- maintien à 200°C pendant 5 min,
- diminution de la température jusqu'à la température ambiante à
25 raison de 3°C/min.

Par micro-photographie optique en contraste de phase (fig. 2), on remarque que la composition issue de ce traitement présente un aspect similaire à la composition issue directement de l'extrudeuse (Taille des nodules identique et répartition homogène de ces derniers).

30 La viscosité élongationnelle de la composition issue de l'extrudeuse est déterminée au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination RHEOMETRICS EXTENSIONAL RHEOMETRE RER-9000 (Fig. 3). Les courbes de cette figure, relevées à 190 °C, reprennent la variation de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en Pa.s) en fonction du
35

temps (exprimé en s) pour des vitesses d'élongation (exprimées en s^{-1}) égales à 1 (courbe (1)), 0,3 (courbe (2)) et 0,1 (courbe (3)). On remarque sur cette figure que lorsque la composition est soumise à l'état fondu à une élongation à gradient de vitesse constant, la viscosité élongationnelle augmente jusqu'à un maximum avant rupture fragile de l'échantillon. Il y a donc durcissement sous tension suivie d'une rupture fragile.

Exemple 2

On répète l'exemple 1 mais en mettant en oeuvre un mélange contenant par kilo 692,5 g de polypropylène, 297 g de polyéthylène, 0,5 g de DHBP et 10 g d'anhydride maléique. Dans la zone 2, on introduit 12 g de styrène par kg de mélange.

La composition ainsi obtenue présente un indice de fluidité de 3,2 g/10 min à 230 °C sous 2,16 kg et présente une dispersion des phases homogènes, la taille moyenne des nodules de la phase minoritaire étant comprise entre 3 et 4 μm . A nouveau, on n'observe pas de modification significative de cette dispersion lors du traitement thermique décrit à l'exemple 1.

Exemple 3R

Cet exemple est donné à titre comparatif.

On reproduit l'exemple 1 mais en omettant d'introduire le DHBP, l'anhydride maléique et le styrène. On obtient alors une composition dont l'indice de fluidité est de 2,6 g/10 min. La dispersion des phases est homogène la phase minoritaire se présentant sous forme de nodules de 3 à 4 μm .

Lors du traitement thermique décrit à l'exemple 1 on observe une coalescence de la phase minoritaire. Cette dernière se présente alors sous forme de nodules de dimensions variables pouvant être supérieures à 20 μm , répartis de manière non uniforme.

Exemples 4 et 5

On prépare des compositions en reproduisant l'exemple 1 sauf en ce qui concerne la nature des polymères mis en oeuvre et leurs quantités respectives.

A l'exemple 4 on met en oeuvre un mélange contenant :
- 694,6 g de polypropylène ELTEX P HF001P (polyoléfine (A)),

- 298 g de polystyrène d'indice de fluidité mesuré selon la norme ISO 1133 sous 5 kg et à 200°C égal à 1,3 g/10 min, commercialisé sous la dénomination GEDEX[®] 1070 par ATOCHEM (polymère thermoplastique (B)),

- 5 - 7 g d'anhydride maléique, et
- 0,4 g de DHBP.

Dans la zone 2, on introduit 13 g de styrène par kg de mélange.

A l'exemple 5 on met en oeuvre un mélange contenant :

- 10 - 684,6 g de polypropylène ELTEX P HF001P (polyoléfine (A)),
- 294 g de polystyrène GEDEX 1070 (polymère thermoplastique (B)),
- 21 g d'anhydride maléique, et
- 0,4 g de DHBP.

15 Dans la zone 2, on introduit 37 g de styrène par kg de mélange.

On obtient ainsi des compositions dans lesquelles la phase minoritaire se présente sous forme de nodules de dimensions inférieures à 4 µm pour l'exemple 4 et inférieures à 6 µm pour l'exemple 5. Les indices de fluidité mesurés à 230 °C sous
20 2,16 kg sont 5,1 g/10 min pour la composition 4 et 2,6 pour la composition 5. Dans les deux compositions, les nodules sont répartis de manière homogène.

Exemple 6R

Cet exemple est donné à titre comparatif.

25 On reproduit l'exemple comparatif 3R avec une composition contenant par kilo 700 g de polypropylène ELTEX P HF001P et 300 g de polystyrène GEDEX 1070. Cette composition présente des nodules de dimensions supérieures à 20 µm. L'adhésion entre les phases est faible et on observe un délaminage lors de la
30 granulation.

Exemples 7 et 8 et 9R

Les exemples 7 et 8 servent à illustrer l'invention.

L'exemple 9R est donné à titre comparatif.

35 Dans un mélangeur interne discontinu de type PLASTICORDER PL 2000-3 équipé d'un malaxeur W50E commercialisé par la firme BRABENDER on introduit 50 g d'un mélange contenant du poly-

propylène ELTEX P HY202, du polystyrène GEDEX 1070 et de manière optionnelle un ou plusieurs agents fonctionnels (D) et du DHBP.

Les conditions du mélange sont :

- température : 210°C
- 5 - vitesse d'agitation : 50 tr/min,
- durée : 15 minutes

Les quantités mises en oeuvre, la nature du (des) composé(s) (D) ainsi que les caractéristiques des compositions ainsi obtenues sont reprises dans le Tableau I ci-après.

10

Tableau I

Exemples	7	8	9R
<u>Composition du mélange</u>			
Polypropylène (g/kg)	731,7	712,7	750
Polystyrène (g/kg)	244	238	250
DHBP (g/kg)	0,3	0,3	-
<u>Composé(s) D</u>			
Divinylbenzène (g/kg)	24	30	-
Anhydride maléique (g/kg)	-	19	-
<u>Caractérisation des compositions</u>			
Adhésion entre les phases	Bonne	Bonne	Mauvaise
Dimension des nodules de la phase minoritaire (µm)	11	16	45

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Composition thermoplastique comprenant au moins :
- une polyoléfine (A),
 - un polymère thermoplastique (B), et
- 5 - au moins un composé (C) dérivé de composé(s) fonctionnel(s) (D) comprenant un ou plusieurs groupements choisis parmi les doubles et triples liaisons carbone-carbone et les groupements carboxyliques substitués.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce
- 10 que la polyoléfine (A) est choisie parmi les homopolymères et copolymères des alpha-oléfines contenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- 3 - Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la polyoléfine (A) est choisie parmi les homo-
- 15 et copolymères de l'éthylène, du propylène et du 1-butène.
- 4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la polyoléfine (A) est choisie parmi les homo- et copolymères du propylène.
- 5 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1
- 20 à 4, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique (B) est choisi parmi les polyoléfines, les polymères du chlorure de vinyle, les polyphénylène éthers, les polysulfures de phénylène, les polysulfones, les polycétones, les polyacétals, les polyéthercétones, les polyamides, les polyimides, les polyesters,
- 25 les polystyrènes et les polycarbonates.
- 6 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique (B) est choisi parmi les homopolymères et copolymères des alpha-oléfines contenant de 2 à 20 atomes de carbone de composition chimique
- 30 différente de celle de la polyoléfine (A).
- 7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la polyoléfine (A) est choisie parmi les homo- et copolymères

du propylène et le polymère thermoplastique (B) est choisi parmi les homo- et copolymères de l'éthylène.

8 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le(s) composé(s) fonctionnel(s) (D) est (sont) choisi(s) parmi les oléfines, les polymères diéniques et les quinones.

9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le(s) composé(s) fonctionnel(s) (D) est (sont) choisi(s) parmi les composés comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques substitués définis par les formules suivantes :

- COOR (I)
- COX (II)
- CONR₁R₂ (III)
- COYCO (IV)

dans lesquelles

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- X représente un atome d'halogène,
- R₁ et R₂ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et
- Y représente un atome d'oxygène ou un groupe NH.

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le composé (C) est dérivé de composé(s) fonctionnel(s) (D) comprenant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone conjuguées.

11 - Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le composé (C) est dérivé du styrène ou du divinylbenzène.

12 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé (C) est dérivé d'au moins deux composés fonctionnels (D) choisis respectivement parmi les composés électrodonneur et électroaccepteur.

13 - Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le composé (C) est dérivé de l'anhydride maléique et du styrène.

5 14 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la quantité de composé (C) varie de 60 à 0,005 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 15 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que les quantités respectives de la polyoléfine (A) et du polymère thermoplastique (B) sont telles que leur rapport en poids est de 0,01 à 100.

15 16 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par un procédé comprenant le mélange en fondu d'au moins une polyoléfine (A) et un polymère thermoplastique (B) en présence d'un ou plusieurs composés fonctionnels (D).

20 17 - Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour l'obtention d'objets façonnés par diverses méthodes de mise en oeuvre telles que l'extrusion ou l'injection soufflage, le thermoformage ou l'enduction.

18 - Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la formation de mousse.

25 19 - Procédé d'obtention d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend une seule étape de mélange en fondu d'au moins une polyoléfine (A) avec un polymère thermoplastique (B) en présence d'un ou plusieurs composé(s) fonctionnel(s) (D).

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que on met en oeuvre :

- de 1 à 100 parties en poids de polyoléfine (A),
- de 1 à 100 parties en poids de polymère thermoplastique (B) et
- 5 - pour 100 parties de l'ensemble de la polyoléfine (A) et du polymère thermoplastique (B), de 0,05 à 100 parties en poids de composé(s) fonctionnel(s) (D).

FIG. 1

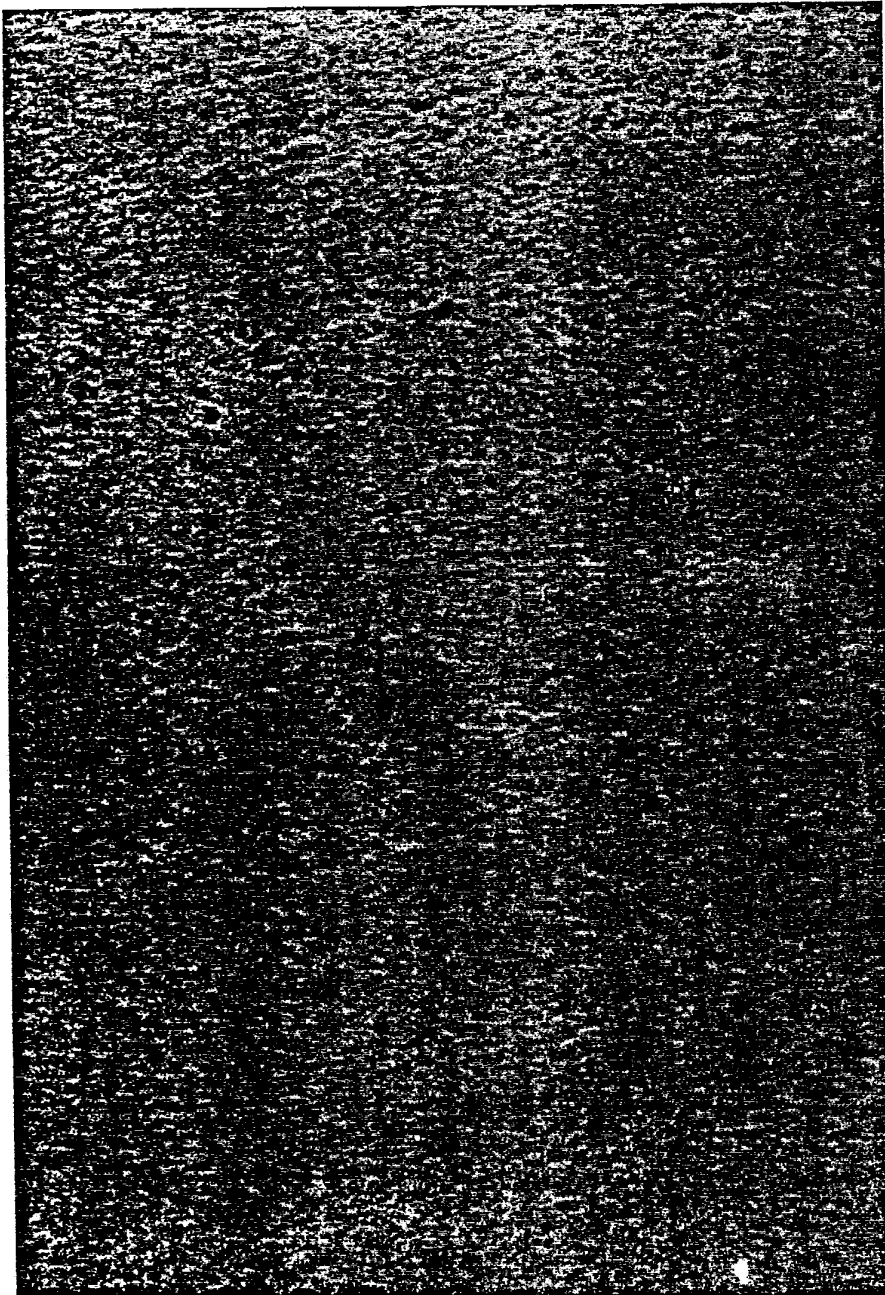


FIG. 2

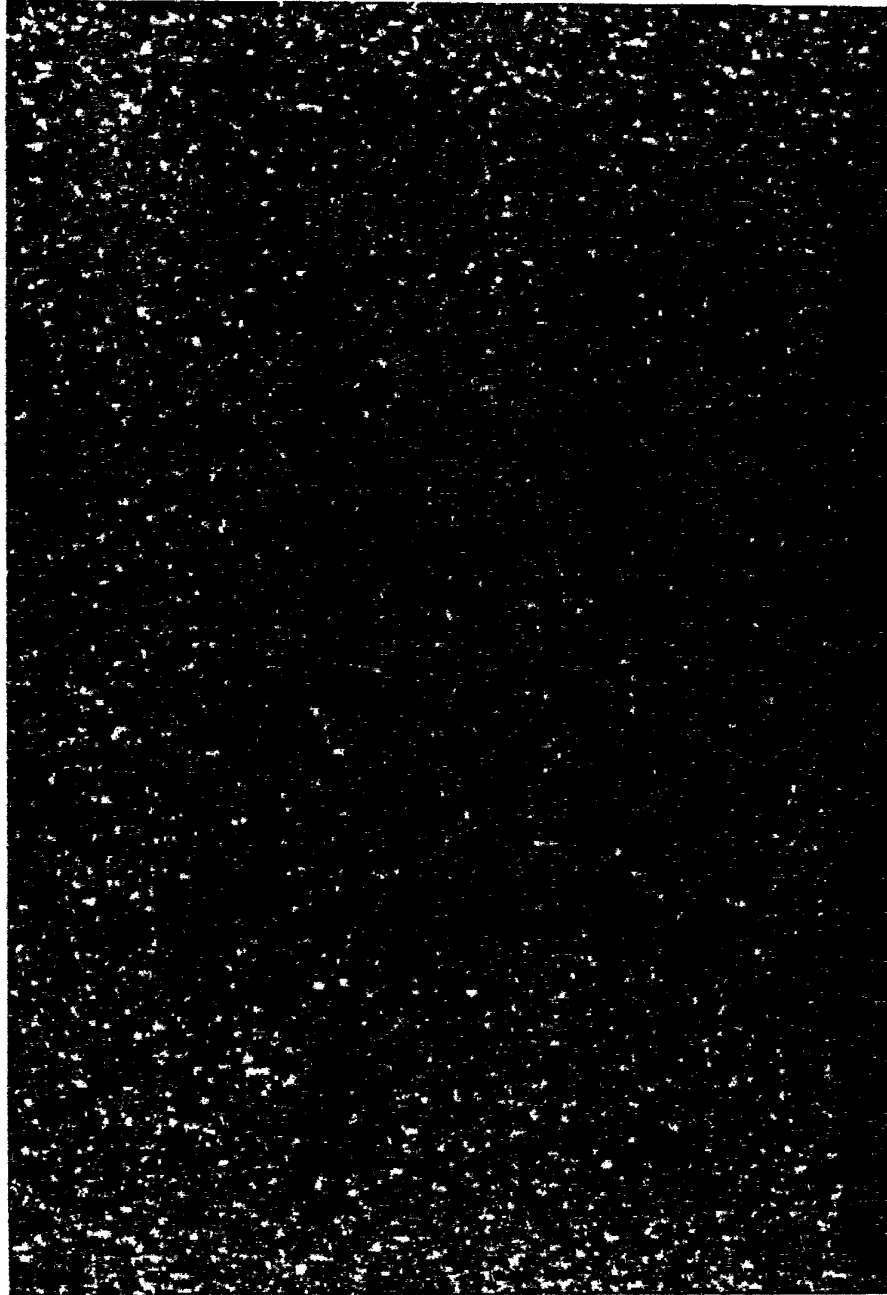
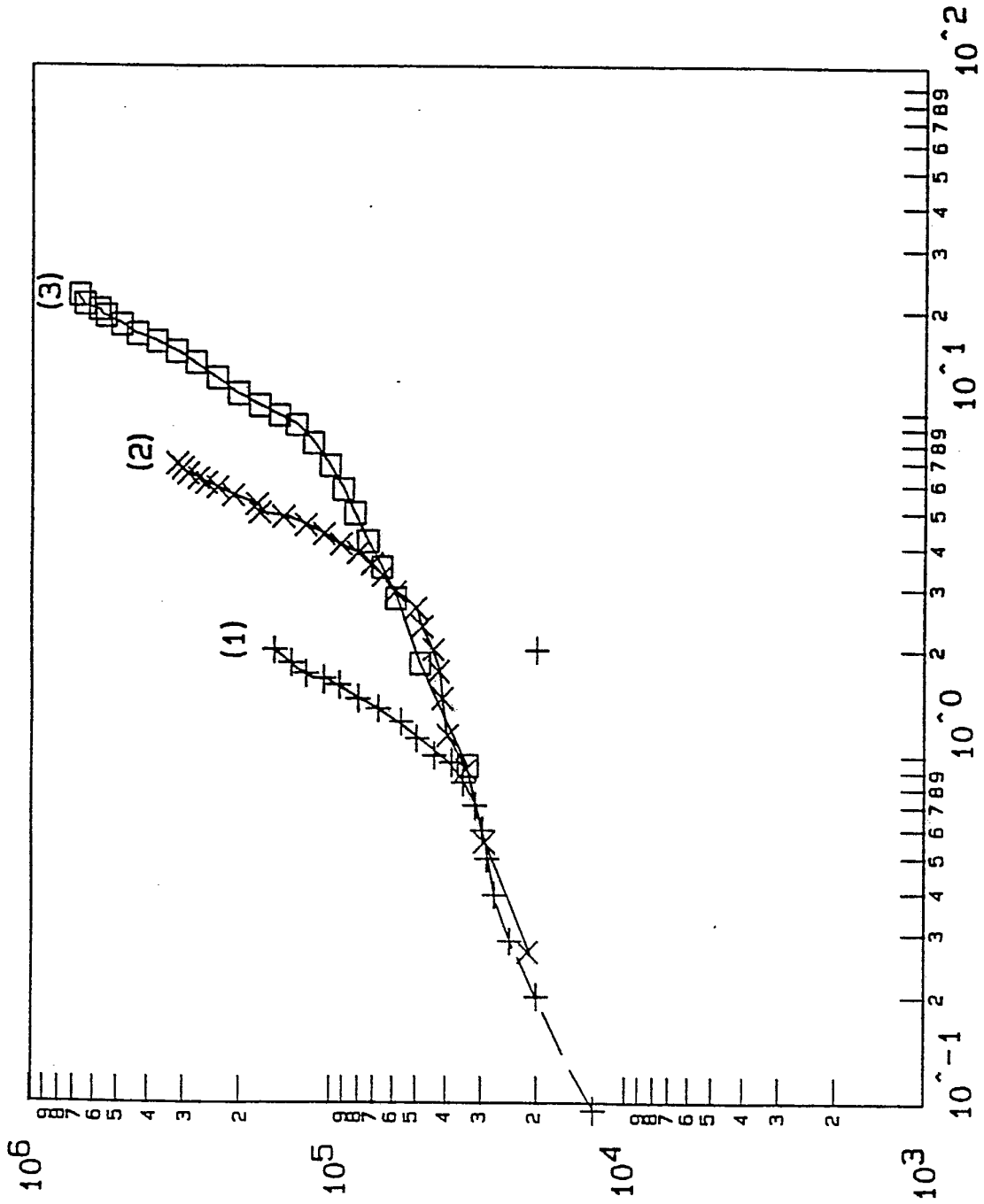


FIG. 3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9201073
BO 4044

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 440 922 (SUMITOMO CHEMICAL) * page 2, ligne 54 - page 3, ligne 48 * ---	1-20	C08L23/02 C08L101/00 C08F291/00
X,Y	EP-A-0 210 307 (DU PONT CANADA) Résumé * page 2, ligne 14 - page 3, ligne 35; revendications 1,3 * * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 32 * ---	1-20	C08F255/00
Y	EP-A-0 024 120 (SUMITOMO CHEMICAL) Résumé * page 2, ligne 6 - ligne 18; revendications 1,4,7 * ---	1-20	
X	EP-A-0 043 022 (BAYER) * page 6, ligne 13 - page 8, ligne 27; revendication 1 * ---	1-5, 9-17, 19-20	
X	US-A-4 739 011 (T. KAWATA ET AL) Résumé ---	1-7, 9, 14-17, 19-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 317 359 (SUMITOMO CHEMICAL) * revendications 1,2,4,5,13 * -----	1-7, 9-17, 19-20	C08L C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
07 OCTOBRE 1993		GOOVAERTS R.E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arriére-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9201073
BO 4044

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

07/10/93

Document hrevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0440922	14-08-91	JP-A- 3227369	08-10-91
		US-A- 5218048	08-06-93
EP-A-0210307	04-02-87	CA-A- 1236613	10-05-88
		AU-B- 576603	01-09-88
		AU-A- 4509985	08-01-87
		JP-A- 62001711	07-01-87
EP-A-0024120	25-02-81	JP-C- 1344360	29-10-86
		JP-A- 57010642	20-01-82
		JP-B- 61010494	29-03-86
		JP-C- 1344351	29-10-86
		JP-A- 56026913	16-03-81
		JP-B- 60011966	29-03-85
		JP-C- 1468718	30-11-88
		JP-A- 56047432	30-04-81
		JP-B- 63008139	20-02-88
		CA-A- 1155583	18-10-83
		US-A- 4315086	09-02-82
EP-A-0043022	06-01-82	DE-A- 3023822	21-01-82
		JP-B- 1044728	29-09-89
		JP-C- 1563400	12-06-90
		JP-A- 57031915	20-02-82
		US-A- 4395517	26-07-83
US-A-4739011	19-04-88	JP-A- 62288645	15-12-87
		CA-A- 1268880	08-05-90
EP-A-0317359	24-05-89	CA-A- 1318734	01-06-93
		JP-A- 1236259	21-09-89
		US-A- 5032459	16-07-91