

①9



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³:

C 08 F

212/08

C 08 L

25/08

C 09 J

3/14

C 08 L

91/06

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



①1

①2 **FASCICULE DU BREVET** A5**619 242**

②1 Numéro de la demande: 334/76

②2 Date de dépôt: 13.01.1976

③0 Priorité(s): 14.04.1975 US 567470
14.04.1975 US 567563

②4 Brevet délivré le: 15.09.1980

④5 Fascicule du brevet
publié le: 15.09.1980⑦3 Titulaire(s):
Velsicol Chemical Corporation, Chicago/IL (US)⑦2 Inventeur(s):
Dr. Takeo Hokama, Chicago/IL (US)
Frank Scardiglia, Woodcliff Lake/NJ (US)⑦4 Mandataire:
E. Blum & Co., Zürich⑤4 **Procédé de préparation d'un terpolymère de styrène, d'isobutylène et de beta-pinène.**

⑤7 On obtient un terpolymère statistique styrène / isobutylène/ β -pinène solide, homogène ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire de 1500 à 7000 lorsqu'on polymérise de 40 à 60 % de styrène, de 10 à 40 % d'isobutylène et de 10 à 40 % de β -pinène, au sein d'un solvant hydrocarboné, à une température de 10 à 50°C, et en présence d'un système catalytique contenant un dihalogénure d'alkyl-aluminium comme catalyseur primaire et, en tant que cocatalyseur, de l'eau, un halogénure d'alkyle, un hydracide ou un alcool. Combiné à des résines et cires, le terpolymère donne une composition résineuse fusible à chaud, et à des élastomères, une composition adhésive autocollante.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un terpolymère de styrène, d'isobutylène et de β -pinène, caractérisé en ce qu'on fait réagir de 40 à 60% de styrène, de 10 à 40% d'isobutylène et de 10 à 40% de β -pinène, ces pourcentages étant par rapport au poids total des monomères, à une température comprise entre 10 et 50°C, en présence d'un hydrocarbure comme solvant et d'un mélange catalytique contenant un dihalogénure d'alkyl-aluminium en tant que catalyseur primaire, et de l'eau, un halogénure d'alkyle, un hydracide halogéné ou un alcool en tant que cocatalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire du cocatalyseur au catalyseur primaire est situé entre 2:100 et 30:100.

3. Terpolymère, solide, homogène et essentiellement statistique de styrène, d'isobutylène et de β -pinène, obtenu par le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une teneur en styrène de 40 à 60% en poids, une teneur en isobutylène de 10 à 40% en poids, et une teneur en β -pinène de 10 à 40% en poids.

4. Utilisation d'un terpolymère selon la revendication 3 dans une composition résineuse fusible à chaud, caractérisée en ce que la composition est constituée de 10 à 65% en poids d'une résine primaire, de 20 à 80% en poids d'une cire et de 10 à 60% en poids du dit terpolymère.

5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la résine primaire est constituée de polyéthylène, de polypropylène, d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou de leurs mélanges.

6. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la cire est une cire de paraffine ayant un point de fusion de 54 à 74°C ou une cire microcristalline ayant un point de fusion de 74 à 93°C.

7. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la résine primaire est constituée de polyéthylène, de polypropylène, de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou de leurs mélanges et en ce que la cire est une cire de paraffine ayant un point de fusion de 54 à 74°C ou une cire microcristalline ayant un point de fusion de 74 à 93°C.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la résine primaire est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un indice de fluidité de 2,5 à 550.

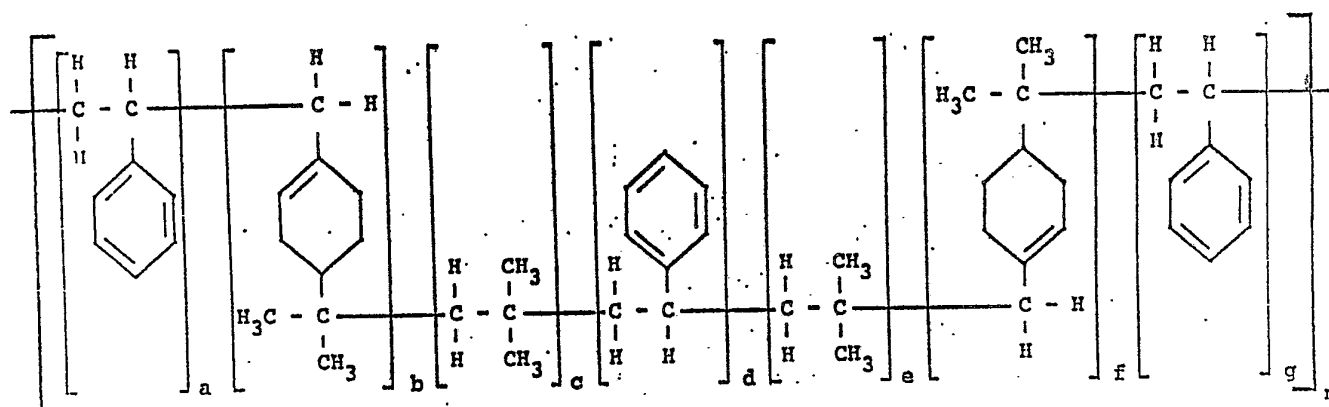
La présente invention concerne un procédé pour la préparation de nouveaux terpolymères, les nouveaux terpolymères ainsi obtenus et de nouvelles compositions résineuses renfermant ces terpolymères et plus particulièrement des terpolymères homogènes et statistiques de bas poids moléculaire, de styrène, d'isobutylène et de β -pinène.

La polymérisation du styrène avec d'autres monomères pour former des copolymères et des terpolymères est bien connue. Les procédés de préparation utilisés pour la polymérisation déterminent la catégorie de polymères obtenue. De façon typique, dans les polymérisations cationiques, on utilise des basses températures de polymérisation pour préparer des polymères de poids moléculaire élevé, tandis qu'on utilise des températures de polymérisation élevées pour obtenir des polymères de bas poids moléculaire. Les polymères de bas poids moléculaire, c'est-à-dire les polymères ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire inférieure à 20 000, sont souvent utilisés comme revêtements et adhésifs fusibles à chaud. Dans ces applications, on combine de façon typique les polymères avec des cires microcristallines ou des cires de paraffine. Cependant, on a constaté que les polymères renfermant des proportions importantes de styrène sont incompatibles avec les cires hydrocarbonées.

On a découvert que certains terpolymères de styrène, d'isobutylène et de β -pinène possèdent des propriétés très souhaitables, y compris une amélioration de leur compatibilité avec les cires de paraffine et les cires microcristallines et qu'ils sont donc particulièrement utiles dans les revêtements et adhésifs fusibles à chaud. De plus, les polymères de l'invention sont utiles pour préparer de nouveaux adhésifs autocollants.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'un terpolymère solide, homogène et essentiellement statistique de styrène, d'isobutylène, et de β -pinène ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire comprise entre environ 1500 et environ 7000, une teneur en styrène d'environ 40 à environ 60% en poids, une teneur en isobutylène d'environ 10 à environ 40% en poids, une teneur en β -pinène d'environ 10 à 40% en poids et un point de ramollissement bille et anneau d'environ 71 à environ 116°C.

Comme indiqué, les terpolymères obtenus selon l'invention ont un caractère fortement statistique, c'est-à-dire qu'ils sont constitués essentiellement de motifs fondamentaux de formule suivante



où a, b, c, d, e, f, et g sont des nombres entiers de 0 à 10, à condition qu'au moins un des symboles a, d et g, au moins un des symboles b et f et au moins un des symboles c et e soient supérieurs à 0; et à condition que $104(a + b + g) + 136(b/f) + 56(c + e)$ n'ait pas une valeur supérieure à 7000 et n est un nombre compris entre

$$\frac{1500}{104(a + d + g) + 136(b + f) + 56(c + e)}$$

$$\frac{7000}{104(a + d + g) + 136(b + f) + 56(c + e)}$$

Dans les quotients précédents, les valeurs 104, 136 et 56 correspondent respectivement au poids moléculaire des radicaux styrène, β -pinène et isobutylène. Donc, les terpolymères obtenus selon l'invention ne renferment pas de longues séquences de motifs de styrène, d'isobutylène ou de β -pinène. Ceci distingue ces terpolymères des polymères séquencés qui renferment essentiellement de longues séquences des monomères individuels sur leur chaîne moléculaire. Ceci distingue également ces terpolymères des polymères greffés dans lesquels les motifs d'un monomère sont fixés à un tronc constitué d'un autre monomère. De plus, les polymères obtenus selon l'invention ne renferment pas de longues séquences de motifs monomères alternés.

En plus de la nature statistique des présents polymères, la formule ci-dessus montre la nature particulière de ces terpolymères qui ne comportent pratiquement pas de radicaux styrène ou β -pinène alkylés sur le cycle par suite d'une alkylation in situ du styrène ou du β -pinène par l'isobutylène. De plus, la formule développée ci-dessus montre que la polymérisation des motifs d'isobutylène s'effectue de telle sorte qu'il y a deux radicaux méthyle et non un seul, perpendiculaires à chaîne moléculaire.

Le poids moléculaire des nouveaux terpolymères contrairement aux autres polymères typiques renfermant du styrène, est assez bas et de plus il doit être compris dans une gamme limitée pour que les terpolymères présentent l'ensemble de propriétés désiré. Généralement, les polymères ci-dessus ont une moyenne en nombre du poids moléculaire comprise entre 1500 et 7000. Cependant dans un mode de réalisation préféré de l'invention les terpolymères ont un poids moléculaire compris entre 2000 et 4500. Le poids moléculaire est décrit ici à la fois par la moyenne en poids du poids moléculaire \bar{M}_p et par la moyenne en nombre du poids moléculaire \bar{M}_n . Cependant, sauf indications contraires, l'expression poids moléculaire désigne ici la moyenne en nombre du poids moléculaire \bar{M}_n . On trouvera la signification de ces termes classiques relatifs au poids moléculaire, ainsi que des procédés de leur détermination, dans *Structure of Polymers*, M. I. Miller, Reinhold, New York, 1966.

Les terpolymères de styrène, d'isobutylène et de β -pinène obtenus selon l'invention sont des matières solides ayant des points de ramollissement à chaud relativement élevés. Lorsqu'on le mesure selon la technique bille et anneau, le point de ramollissement à chaud des terpolymères est compris entre 71 et 116°C. On préfère, cependant, pour que les terpolymères aient leur utilisation maximale comme composants des compositions résineuses utiles comme revêtements ou adhésifs fusibles à chaud, que leur point de ramollissement soit compris dans une gamme plus étroite de 79 à 110°C. Une autre propriété caractéristique des terpolymères obtenus selon l'invention est leur bonne stabilité thermique et ils résistent à la décomposition à des températures d'environ 249°C. Par conséquent, on peut utiliser ces polymères sans qu'ils se décomposent dans des applications où des températures élevées peuvent exister ou existent. Ceci est particulièrement important lorsqu'on utilise de tels polymères comme revêtements ou adhésifs fusibles à chaud en les soumettant à des températures élevées lors de leur application. Le point de ramollissement particulier des terpolymères dépend en partie de leur concentration en monomères individuels. Le point de ramollissement dépend en particulier de la teneur en isobutylène des terpolymères. On obtient des points de ramollissement plus élevés pour les polymères ayant une faible teneur en isobutylène et des points de ramollissement plus bas pour des teneurs plus élevées en isobutylène.

Bien que les terpolymères soient définis par leur composition et les caractéristiques précitées telles que le poids moléculaire,

le point de ramollissement et le caractère statistique, ces propriétés sont liées au procédé spécifique de préparation. Par conséquent, on doit préparer les terpolymères selon un procédé déterminé pour qu'on obtienne toutes les propriétés précitées. L'utilisation d'un tel procédé permet non seulement d'obtenir les terpolymères désirés, mais de plus conduit à des conversions presque théoriques d'une façon particulièrement pratique et souhaitable du point de vue industriel. Ce procédé de préparation implique une combinaison de caractéristiques opératoires consistant fondamentalement en une température de polymérisation relativement élevée, un système catalytique particulier et un mode déterminé de conduite de la réaction de polymérisation. On opère généralement en mettant progressivement en contact réactionnel le styrène, l'isobutylène et le β -pinène, en présence d'un solvant de polymérisation hydrocarboné, avec un système catalytique constitué d'un catalyseur principal et d'un cocatalyseur, en maintenant une température de polymérisation particulière.

Le système catalytique qu'on utilise pour préparer les terpolymères est constitué d'un catalyseur principal et d'un cocatalyseur qu'on maintient de préférence dans des proportions relatives déterminées. Le choix du catalyseur principal et du cocatalyseur, ainsi que leurs proportions relatives dans le système catalytique, sont importants pour l'obtention de rendements élevés en terpolymères présentant toutes les propriétés finales désirées. Le catalyseur principal est constitué d'au moins un dihalogénure d'alkyl-aluminium dont le radical alkyle peut renfermer 1 à 5 atomes de carbone et peut être constitué de radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle ou isopentyle. La portion halogénure peut être constituée d'un atome d'halogène tel que le chlore et le brome. On peut donc citer comme exemples de catalyseurs principaux le dichlorure de méthyl-aluminium, le dichlorure d'éthyl-aluminium, le dichlorure de propyl-aluminium, le dichlorure de butyl-aluminium, le dichlorure d'isobutyl-aluminium, le dichlorure de pentyl-aluminium, le dibromure de méthyl-aluminium, le dibromure d'éthyl-aluminium, le dibromure de propyl-aluminium et similaires. Le catalyseur que l'on préfère pour préparer les terpolymères de l'invention est le dichlorure d'éthyl-aluminium.

Le cocatalyseur qu'on utilise en combinaison avec le catalyseur principal dans le système catalytique est constitué d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par l'eau, un halogénure d'alkyle, un hydracide halogéné ou un alcool. On peut citer comme exemples de ces cocatalyseurs des alcools tels que les alcanols comportant 1 à environ 5 atomes de carbone dans la portion alkyle de leur molécule, tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool butylique tertiaire et leurs mélanges; des halogénures d'alkyle secondaire ou tertiaire dont la portion alkyle comporte 3 à 5 atomes de carbone tels que le chlorure de propyle, le chlorure de butyle et le chlorure de pentyle; ou un hydracide halogéné tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique. Parmi les divers cocatalyseurs qu'on peut utiliser, on préfère un alcanol tel que l'alcool butylique tertiaire ou un halogénure d'alkyle tel que le chlorure de tert-butyle et tout particulièrement l'eau lorsqu'on utilise le catalyseur principal préféré qui est le dichlorure d'éthyl-aluminium. Donc le système catalytique préféré est constitué d'une combinaison de dichlorure d'éthyl-aluminium et d'eau.

Le rapport du cocatalyseur au catalyseur dans le système catalytique est normalement déterminant pour qu'on obtienne les terpolymères de l'invention présentant l'ensemble de propriétés désiré. De façon générale, le cocatalyseur doit être présent dans le système catalytique à raison de 2 à 30 moles% par rapport au catalyseur principal présent. On préfère une gamme plus limitée de 3 à 15 ou de 5 à 10 lorsque le cocatalyseur est l'eau et en particulier lorsqu'on l'utilise en association

avec le catalyseur principal préféré qui est le dichlorure d'éthyl-aluminium.

La quantité de catalyseur principal qu'on utilise dans le système catalytique, qui détermine à son tour la quantité du cocatalyseur, peut également varier. La quantité particulière qu'on utilise dépend de facteurs tels que le catalyseur principal particulier, le cocatalyseur et la température de polymérisation. De façon générale, la quantité du catalyseur principal peut être comprise entre 0,20 et 1,5% en poids par rapport au poids combiné du styrène, de l'isobutylène et du β -pinène monomères. On préfère cependant une gamme plus limitée de 0,3 à 1,0 lorsqu'on utilise des systèmes catalytiques constitués de dichlorure d'éthyl-aluminium en combinaison avec des cocatalyseurs tels que l'eau, des halogénures d'alkyle ou des alcanols.

Pour préparer le système catalytique, on peut mélanger le cocatalyseur et le catalyseur principal dans le rapport désiré avant la polymérisation. De préférence, on prépare le système catalytique en présence du solvant, juste avant la polymérisation en ajoutant simplement au solvant les quantités appropriées de catalyseur et de cocatalyseur en mélangeant. On peut également préparer le catalyseur principal lui-même in situ pendant ou juste avant la polymérisation, en combinant les matières nécessaires à la formation du dihalogénure d'alkyl-aluminium désiré. Par exemple, on peut mélanger le chlorure d'aluminium au chlorure de diéthyl-aluminium dans les proportions appropriées pour former in situ le catalyseur actif préféré qui est le dichlorure d'éthyl-aluminium. On préfère cependant ajouter le catalyseur principal sous forme d'un composé relativement pur au solvant utilisé comme milieu de polymérisation avec le cocatalyseur, juste avant la polymérisation.

La température utilisée pour effectuer la polymérisation est, comme précédemment indiqué, supérieure à celle normalement utilisée pour la copolymérisation cationique du styrène et d'autres monomères. L'utilisation de ces températures élevées en combinaison avec le système catalytique, ainsi que le mode opératoire utilisé pour effectuer la polymérisation, permet d'obtenir les terpolymères remarquables. De plus, l'utilisation de cette température élevée permet d'effectuer la polymérisation de façon très pratique convenant aux applications industrielles. La température de polymérisation est comprise entre 10°C et 50°C, la température particulière utilisée dans cette gamme dépendant de facteurs tels que le système catalytique, le solvant et les propriétés finales désirées des terpolymères. Généralement, on préfère une gamme de température plus limitée de 25°C à 45°C et en particulier de 30 à 35°C.

Le solvant hydrocarboné qu'on utilise pour effectuer la polymérisation peut être choisi dans une grande diversité de solvants hydrocarbonés convenant aux polymérisations. Le solvant particulier utilisé dans la polymérisation a un effet sur les propriétés finales du terpolymère produit. Par conséquent, il est important de choisir un solvant ou une combinaison de solvants donnant un terpolymère ayant les propriétés désirées. Les solvants qu'on peut utiliser séparément ou en combinaison sont des hydrocarbures aliphatiques tels que les alcanes comportant 5 à 10 atomes de carbone comme l'hexane ou l'heptane et des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène ou des benzènes alkylés tels que le toluène, le xylène ou l'éthylbenzène. Parmi les divers solvants qu'on peut utiliser, on préfère l'hexane, l'heptane ou leurs mélanges et tout particulièrement l'hexane. La quantité de solvant utilisée peut varier mais on doit disposer d'une quantité suffisante de solvant pour que le mélange réactionnel soit facile à agiter. De façon typique, lorsqu'on utilise des solvants tels que l'hexane, la quantité appropriée est comprise entre 0,5 et 2,0 parties en poids par partie en poids de la charge combinée de styrène, d'isobutylène et de β -pinène et on préfère tout particulièrement utiliser

des parties en poids de solvant égales aux parties en poids de la charge combinée.

Pour préparer les terpolymères, une autre caractéristique est la façon particulière dont on met la charge monomère en contact réactif avec le système catalytique. Pour qu'on obtienne des polymères ayant les propriétés désirées, il est préféré que le mélange de styrène, d'isobutylène et de β -pinène soit mis progressivement au contact du système catalytique en présence du solvant. On effectue de préférence ce contact en ajoutant progressivement le mélange monomère au solvant contenant le système catalytique, en maintenant la température de polymérisation désirée. La durée d'addition progressive du styrène, de l'isobutylène et du β -pinène, qu'on mélange de préférence sous forme d'un seul courant d'alimentation, varie selon des facteurs tels que le système catalytique particulier, la température de polymérisation utilisée et, dans une moindre mesure, l'échelle de la réaction. Cependant, de façon générale, on doit ajouter le styrène, l'isobutylène et le β -pinène à une vitesse telle qu'ils soient pratiquement totalement polymérisés au contact du système catalytique, sans qu'il reste de monomère n'ayant pas réagi dans le mélange réactionnel. De façon typique, cette durée d'addition peut être comprise entre 0,1 et 2 heures et on préfère particulièrement des durées d'addition de 0,5 à 1,5 heure. Le courant de monomères constituant la charge peut renfermer 40 à 60% en poids de styrène, 10 à 40% en poids d'isobutylène et 10 à 40% en poids de β -pinène selon la composition désirée du polymère final.

On peut mettre en pratique le procédé de polymérisation de l'invention utile pour préparer les polymères de façon discontinue, semi-continue ou continue. Cependant, il est généralement approprié d'opérer de façon discontinue et on peut par exemple ajouter progressivement un courant unique de styrène, d'isobutylène et de β -pinène monomères que l'on a mélangés dans le rapport pondéral désiré au solvant agité renfermant le système catalytique approprié. On règle l'addition progressive des monomères de telle sorte que pratiquement la totalité du styrène, de l'isobutylène et du β -pinène soit polymérisée par contact avec le système catalytique, sans qu'il reste pratiquement de monomère n'ayant pas réagi dans le mélange réactionnel. Pendant l'addition, on maintient la température du mélange réactionnel exothermique dans la gamme désirée en refroidissant de façon appropriée. Lorsque l'addition des monomères est achevée, on peut, si on le désire, récupérer le terpolymère produit dans le mélange réactionnel. Cependant il est généralement souhaitable de laisser le polymère dans le mélange réactionnel en présence du système catalytique à la température de polymérisation, pendant une durée de séjour suffisante pour assurer une polymérisation totale et uniforme. La durée de ce séjour peut être comprise entre quelques minutes et une heure ou plus. De façon typique, on utilise des durées de séjour comprises entre 0,25 et 2 heures. Lorsque le terpolymère a été mis au contact du système catalytique pendant une durée de séjour suffisante, on peut le séparer du mélange réactionnel et le purifier selon divers modes opératoires. De façon avantageuse, on sépare le polymère en éliminant tout d'abord le système catalytique du mélange réactionnel. Pour cela, on peut tout d'abord désactiver le catalyseur en ajoutant du méthanol au mélange réactionnel, puis neutraliser le catalyseur avec une base telle que l'hydroxyde de calcium. On peut ensuite filtrer le mélange réactionnel pour éliminer le catalyseur et la base neutralisante. Après avoir éliminé le système catalytique, on peut facilement éliminer du mélange réactionnel le solvant et les impuretés formées lors de la polymérisation en distillant sous pression réduite, en laissant un résidu constitué du terpolymère désiré avec un rendement élevé.

Les terpolymères de l'invention et leur préparation sont

illustrés par les exemples suivants dans lesquels la préparation de divers terpolymères est décrite en détail.

Exemple 1

On prépare une série de terpolymères selon l'invention en opérant de la façon suivante:

On prépare une charge de monomères en introduisant dans un cylindre d'acier séché avec une pompe à vide du styrène séché dans une colonne de tamis moléculaire, et du β -pinène séché par distillation sous pression réduite. On refroidit le cylindre dans un bain-marie glacé et on ajoute de l'isobutylène monomère liquide en léger excès. On ajuste le rapport pondéral des monomères en chassant l'excès d'isobutylène et on met le cylindre sous une pression manométrique d'azote d'environ 13,8 bars. On refroidit à la température ordinaire en faisant passer un courant d'azote sec dans un appareillage de polymérisation séché à l'étuve et constitué d'un ballon à trois cols de 1 litre, muni d'un tube d'entrée de gaz, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à glace carbonique. On introduit dans le ballon de l'hexane séché par passage à travers une colonne de tamis moléculaire. On dégaze l'hexane utilisé comme solvant en faisant barboter lentement de l'azote à travers le tube d'entrée de gaz pendant environ 30 mn. On ajoute dans le ballon de l'eau servant de cocatalyseur et on agite le mélange pendant environ 15 mn. On ajoute ensuite comme catalyseur du dichlorure d'éthyl-aluminium (à 25 % en poids dans l'hexane) et on laisse le mélange vieillir pendant environ 15 mn. On introduit dans le ballon une petite quantité de la charge de monomères et on laisse vieillir le mélange pendant environ 15 mn. Ensuite, on ajoute dans le ballon le reste de la charge monomère par le tube d'entrée de gaz en agitant énergiquement pendant environ 15 à environ 45 mn. Pendant cette durée, on maintient la température réactionnelle dans la gamme désirée en refroidissant de façon intermittente avec un bain d'acétone et de glace carbonique. Lorsque l'addition est achevée, on poursuit l'agitation pour assurer l'achèvement de la réaction. On désactive ensuite le système catalytique en ajoutant 10 ml de méthanol et on neutralise en ajoutant 13 g d'hydroxyde de calcium. On filtre le mélange réactionnel en s'aidant du vide sur un entonnoir en verre fritté portant un lit de terre de diatomées. On lave le lit filtrant avec du toluène pour assurer le passage complet du polymère. On concentre ensuite le filtrat par distillation à la pression ambiante jusqu'à 200°C, puis on chasse les composants volatils restant à 225°C, sous une pression de 0,35 mm de mercure, en obtenant le terpolymère désiré.

Les conditions de polymérisation utilisées pour préparer une série de terpolymères de l'invention sont résumées dans le tableau I ci-après et les propriétés de ces polymères sont résumées dans le tableau II ci-après.

Les poids moléculaires qui figurent dans le tableau II ont été déterminés selon des techniques osmométriques de mesure de la pression de vapeur. Les points de ramollissement à chaud ont été obtenus selon la technique bille et anneau de la norme ASTM E 28-67. Les indices d'iode ont été déterminés selon la norme ASTM méthode D-1959-61.

Pour mettre en évidence la nature statistique des terpolymères de l'invention ainsi que leur homogénéité, on fractionne de la façon suivante des échantillons des polymères n° 20 et 22

A une solution à 5 % du polymère dans le benzène, on ajoute goutte à goutte du méthanol jusqu'à ce qu'on obtienne une solution opalescente. On laisse le polymère précipité sédimenter et on décante le liquide surnageant. On lave le polymère précipité au méthanol et on le sèche. On ajoute goutte à goutte la solution de méthanol à la solution surnageante décantée pour former une autre solution opalescente. On effectue des précipitations et des isolements répétés d'échantil-

lons de résine à partir de mélanges solvants ayant des concentrations croissantes en méthanol, en obtenant les résultats figurant dans le Tableau III ci-après pour les deux polymères de l'invention. Les résultats montrent la nature statistique ainsi que l'homogénéité de composition des terpolymères de l'invention.

On doit préparer les terpolymères de l'invention à partir de l'isomère β du pinène en pratiquement l'absence d' α -pinène. Alors que l'utilisation de l'isomère β du pinène permet d'obtenir un polymère avec un rendement élevé, c'est-à-dire un rendement supérieur à 90 %, à condition qu'on utilise les conditions réactionnelles précédemment indiquées, l'utilisation d' α -pinène ou même de mélanges des isomères α et β du pinène provoque un empoisonnement du catalyseur avec obtention de faibles rendements. Pour montrer la nécessité d'utiliser le β -pinène dans les terpolymères de l'invention, on effectue des expériences en préparant des terpolymères en remplaçant des quantités variables de β -pinène par de l' α -pinène. Dans tous les cas, on obtient de faibles rendements en polymère. Les conditions opératoires et les rendements en polymère obtenus dans ces expériences figurent dans le tableau IV ci-après.

Comme précédemment indiqué, les terpolymères de styrène, d'isobutylène et de β -pinène sont utiles dans divers domaines d'emploi des polymères. Les copolymères sont particulièrement utiles dans des compositions résineuses fusibles à chaud. Ces compositions résineuses fusibles à chaud sont constituées de façon typique d'un mélange d'un composant résineux primaire, d'un composant cireux et d'un composant résineux modificateur rendant compatibles la résine primaire et le composant cireux et améliorant d'autres façons leurs propriétés. Ces compositions résineuses fusibles à chaud sont essentiellement utiles comme revêtements et adhésifs. Par exemple, on les utilise pour revêtir des substrats tels que des tissus, du papier ou du carton pour réaliser un revêtement ou une surface imperméable à l'humidité et à la vapeur. On utilise également ces compositions résineuses pour unir des couches de papier ou de carton en formant des statifiés présentant une résistance mécanique élevée et imperméables à l'eau et à l'humidité. Il est particulièrement important que ces compositions résineuses fusibles à chaud présentent une combinaison appropriée de points de fusion et de viscosités ou de viscosité à l'état fondu, permettant de les appliquer mécaniquement à grande vitesse aux substrats particuliers. En plus de ces propriétés fondamentales, ces résines doivent, sous forme de films ou de revêtements, présenter une combinaison d'autres propriétés appropriées telles qu'un faible pouvoir de transmission de la vapeur d'eau, une résistance mécanique élevée, une bonne élasticité, un aspect brillant, une bonne stabilité à la chaleur, une bonne adhésion, en particulier à chaud, et une bonne couleur.

On obtient, selon l'invention, une composition résineuse fusible à chaud présentant un ensemble particulièrement souhaitable des propriétés précitées en utilisant les terpolymères de l'invention comme composant résineux modificateur en combinaison avec la résine primaire et le composant cireux. La résine primaire qu'on peut combiner au composant cireux et aux terpolymères de l'invention, pour former la composition résineuse fusible à chaud, peut être choisie parmi une grande diversité de matières. De façon générale, on peut utiliser la plupart des matières couramment employées comme composant résineux primaire des compositions résineuses fusibles à chaud. De façon typique, ces matières sont des polyéthylènes, des polypropylènes, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et diverses combinaisons correspondantes. Généralement, on préfère comme composant résineux primaire les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle. Les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle appropriés, que l'on peut

utiliser, ont un indice de fluidité compris dans la gamme de 2,5 à 550, cette valeur étant déterminée selon la norme ASTM Procedure D-1238. De façon avantageuse, ces copolymères ont une teneur en acétate de vinyle monomère comprise dans la gamme d'environ 5 à 45 % en poids et de façon plus typique d'environ 15 à environ 42 % en poids.

Le composant cireux, qu'on peut associer au composant résineux primaire et aux terpolymères de l'invention, peut être choisi parmi une grande diversité de cires et de combinaisons de cires. Des cires appropriées sont des cires hydrocarbonées aliphatiques, par exemple des cires de paraffine ayant divers points de fusion compris dans la gamme d'environ 49 à environ 74°C, des cires microcristallines et cristallines ayant des points de fusion d'environ 60°C à environ 93°C; des cires végétales naturelles telles que la cire de Carnauba ou la cire d'abeilles; ou de cires synthétiques telles que les huiles de ricin hydrogénées ou les oxydes de polyéthylène. Parmi les diverses cires qu'on peut utiliser comme composant cireux, on préfère généralement cependant les paraffines et les cires microcristallines. C'est particulièrement le cas lorsqu'on les utilise en combinaison avec des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle comme résine primaire, car les paraffines donnent une meilleure protection contre l'humidité et sont généralement de couleur plus claire. Il est souvent souhaitable d'utiliser les cires de paraffine en combinaison avec les cires microcristallines, en particulier lorsqu'on désire un pouvoir adhésif accru. Ces paraffines préférées ont un point de fusion d'environ 63 à environ 74°C.

Les proportions particulières du composant résineux primaire du composant cireux et du terpolymère de styrène, d'isobutylène et de β -pinène peuvent varier considérablement dans les compositions résineuses fusibles à chaud de l'invention. On choisit les proportions particulières d'une composition selon des facteurs tels que l'utilisation prévue. Généralement, pour la plupart des utilisations des résines fusibles à chaud, le terpolymère de l'invention peut constituer d'environ 10 à environ 60 % du poids de la composition résineuse. On préfère une gamme plus limitée d'environ 20 à environ 40 % en poids, en particulier lorsque la résine primaire est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, comme précédemment décrit, et que la cire est une paraffine ou une cire microcristalline. La quantité du composant cireux et du composant résineux primaire peut également varier. Généralement, la quantité de la résine primaire peut être comprise entre environ 10 et environ 65 % du poids total de la composition, et mieux d'environ 20 à environ 40 % en poids. La quantité du composant cireux peut être comprise entre environ 20 et environ 80 % en poids et mieux entre environ 25 et environ 65 % en poids.

L'invention concerne donc également une composition résineuse fusible à chaud constituée d'environ 10 à environ 65 % en poids d'une résine primaire, d'environ 20 à environ 80 % en poids d'une cire et d'environ 10 à environ 60 % en poids d'un terpolymère de l'invention.

On peut préparer ou constituer les compositions résineuses fusibles à chaud en utilisant des techniques classiques de mélange des résines. Ces techniques impliquent de façon typique le mélange, le brassage ou le traitement au moulin des composants, en chauffant s'il est nécessaire, en utilisant les proportions respectives appropriées des constituants, jusqu'à obtention d'une phase unique pratiquement homogène ou d'un mélange totalement dispersé. On peut appliquer les compositions résineuses fusibles à chaud ainsi préparées selon les techniques classiques de revêtement et d'application des adhésifs à des substrats tels que des tissus, des papiers ou des cartons, en formant des revêtements imperméables à l'humidité ou des stratifiés présentant une résistance mécanique élevée et une forte imperméabilité vis-à-vis de la vapeur d'eau.

L'exemple suivant illustre de façon plus particulière les compositions résineuses fusibles à chaud de l'invention.

Exemple 2

- On utilise les polymères de l'exemple 1 pour préparer des compositions résineuses fusibles à chaud en mélangeant le terpolymère à une résine primaire et une cire. Le composant résineux primaire est constitué essentiellement d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (Elvax 350, de Du Pont) ayant une teneur en acétate de vinyle monomère d'environ 25 % en poids et un indice de fluidité de 17,3 à 20,9 (ASTM D-1238). Le composant cireux est constitué essentiellement d'une cire microcristalline (Mobilwax 2305) ayant un point de fusion d'environ 80°C. On ajoute 1 % en poids d'un antioxydant et on mélange les composants en formant une composition résineuse fusible à chaud. Dans toutes les compositions, les terpolymères de l'exemple 1, la résine primaire et le composant cireux sont présents en parties égales.

On détermine le point de trouble de chacune des compositions résineuses fusibles à chaud du présent exemple en chauffant un échantillon de chacune des compositions dans un tube à essai de 16 mm dans une étuve à circulation d'air, à une température d'environ 204°C. On laisse ensuite refroidir les échantillons en agitant et on note la température à laquelle la composition fondue devient trouble, cette température constituant le point de trouble. Les résultats obtenus figurent dans le tableau V ci-après.

On peut également utiliser les terpolymères de l'invention pour préparer de nouvelles compositions adhésives autocollantes, en particulier des compositions adhésives autocollantes en solution.

On peut définir les adhésifs autocollants comme étant des matières adhésives qui adhèrent de façon tenace lorsqu'on les applique en exerçant simplement une légère pression avec le doigt et qu'on peut retirer proprement des surfaces auxquelles on les applique. Ces adhésifs autocollants sont utiles dans divers domaines. Cependant, le plus couramment, on les utilise pour former des rubans adhésifs autocollants en appliquant la composition adhésive à un ruban de substrat qui est constitué d'une matière telle qu'un tissu, un papier ou un film polymère. De façon typique, ces adhésifs autocollants sont constitués d'un composant élastomère et d'un composant poisseux. Pour que ces matières adhésives conviennent comme adhésifs autocollants, elles doivent posséder un minimum d'aptitude au mouillage ou de collage rapide, une bonne cohésion et une bonne adhésion, ces propriétés étant mutuellement équilibrées de façon appropriée.

On obtient une composition adhésive autocollante présentant un bon équilibre de ces propriétés en utilisant un terpolymère de l'invention comme composant poisseux, en combinaison avec un composant élastomère.

Le composant élastomère qu'on peut combiner au terpolymère de l'invention peut être choisi parmi une grande diversité de matières différentes. Généralement, on peut utiliser de façon appropriée la plupart des matières couramment utilisées comme composant élastomère des adhésifs autocollants. De façon typique, ces matières élastomères sont des matières caoutchouteuses telles que des caoutchoucs régénérés, des caoutchoucs naturels, des caoutchoucs de styrène et de butadiène, un polyisoprène, un polyisobutylène, un butyl-caoutchouc ou un caoutchouc de butadiène et d'acrylonitrile, des copolymères séquencés de styrène et de butadiène ou de styrène et d'isoprène, des éthers polyvinyliques ou des esters polyacryliques ou diverses combinaisons de ces matières. Parmi les diverses matières élastomères qu'on peut utiliser, on préfère les élastomères caoutchouteux tels que le caoutchouc naturel.

Dans les compositions adhésives autocollantes de l'invention, les proportions du terpolymères poisseux et de l'élasto-

mère peuvent varier. On choisit les proportions particulières d'une composition en tenant compte de facteurs tels que l'emploi auquel on destine la composition adhésive, les propriétés qu'elle doit posséder dans ces utilisations, par exemple le «collage rapide», l'adhésion et la cohésion, ainsi que l'élastomère et le terpolymère particuliers utilisés. Généralement, pour la plupart des utilisations des adhésifs autocollants, le terpolymère de l'invention peut constituer d'environ 20 à environ 80 % du poids de la composition adhésive et mieux d'environ 40 à environ 70 %. De façon semblable, le composant élastomère peut constituer d'environ 20 à environ 80 % du poids de la composition adhésive, et mieux d'environ 30 à environ 60 %. Si on le désire, les compositions adhésives de l'invention peuvent renfermer d'autres matières utilisées classiquement dans les compositions adhésives autocollantes telles que des plastifiants, des charges et des antioxydants.

On peut préparer ou constituer les compositions adhésives autocollantes de l'invention selon des techniques classiques. Un procédé typique de préparation de ces compositions, en particulier de celles destinées à revêtir des substrats flexibles pour former des bandes adhésives autocollantes, consiste tout d'abord à former des mélanges dans un solvant de l'élastomère et du terpolymère mélangés dans le rapport pondéral désiré. On applique ensuite le mélange dans le solvant à un substrat, en

utilisant des techniques de revêtement classiques telles que la coulée, après quoi on sèche pour chasser le solvant.

On utilise les terpolymères de l'exemple 1 pour préparer des compositions adhésives autocollantes en mélangeant le terpolymère à un élastomère et on utilise les compositions ainsi préparées pour réaliser des bandes flexibles autocollantes selon le mode opératoire suivant:

On malaxe le caoutchouc naturel (caoutchouc-crêpe pâle no. 1) jusqu'à obtention d'une consistance Mooney de 53, puis on le dissout dans l'heptane à la concentration de 15 % en matières solides. On combine cette solution à la quantité appropriée de terpolymère dissous dans l'heptane pour obtenir, dans le mélange combiné, un rapport pondéral du terpolymère au caoutchouc de 1/1. On applique ensuite ce mélange renfermant le terpolymère et l'élastomère caoutchouteux à une bande flexible mince (Mylar, épaisse de 0,0254 mm). On sèche le ruban revêtu en obtenant un film exempt de solvant, épais de 0,0254 mm. On soumet le ruban séché à certains tests pour mettre en évidence les propriétés d'adhésif autocollant de la composition de l'invention. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau VI ci-après. On effectue ces essais selon les techniques du «Pressure Sensitive Tape Council» (PSTC), Glenview, Illinois, Etats-Unis d'Amérique. Ces essais sont les suivants:

	n° PS
Résistance au décollement	1
Collage rapide	5
Pouvoir de rétention	7

Tableau I

Poly-mère n°	Rapport pondéral styrène/isobutylène/ β -pinène monomères	Pourcentage pondéral du catalyseur principal par rapport au poids global des monomères	Pourcentage molaire du catalyseur par rapport au catalyseur principal	Température de polymérisation °C	Durée d'addition mn	Durée de séjour mn	Rendement %
1	50/20/30	1,0	20	20-25	15	240	96,4
2	50/20/30	1,0	20	20-25	15	120	96,3
3	50/20/30	1,0	20	20-25	15	60	94,5
4	50/20/30	1,0	20	20-25	15	30	96,0
5	50/20/30	1,0	20	20-25	15	15	88,3
6	50/20/30	1,0	20	20-25	15	0	89,3
7	50/20/30	2,0	20	20-25	15	45	96,0
8	50/20/30	1,0	20	20-25	15	45	95,5
9	50/20/30	0,5	20	20-25	15	45	97,1
10	50/20/30	0,25	20	20-25	15	45	93,1
11	50/20/30	1,0	20	30-35	15	45	94,2
12	50/20/30	1,0	20	5-10	15	45	95,7
13	50/20/30	0,5	20	30-35	15	45	95,7
14	50/20/30	0,5	20	5-10	15	45	93,4
15	50/20/30	0,5	10	20-25	15	45	94,9
16	50/20/30	0,5	5	20-25	15	45	95,1
17	50/20/30	0,38	5	20-25	45	15	95,5
18	50/20/30	0,5	5	20-25	45	15	94,1
19	50/20/30	1,0	20	20-25	15	120	94,7
20	50/20/30	0,5	5	20-25	15	45	94,0
21	50/30/20	1,0	20	20-25	15	60	95,9
22	50/30/20	0,5	5	20-25	15	45	93,0
23	50/30/20	0,5	5	20-25	15	45	90,2
24	50/30/20	0,5	5	30-35	45	15	93,4
25	50/20/30	0,5	5	30-35	45	15	94,3
26	50/10/40	0,5	5	30-35	45	15	94,8
27	50/20/30	1,0	20	20-25	15	120	94,3
28	50/30/20	1,0	20	20-25	15	120	94,7
29	50/10/40	1,0	20	20-25	15	120	94,4

Tableau II
Propriétés des polymères

Polymère n°	Moyenne en poids du poids moléculaire	Point de ramollissement, °C	Viscosité Gardner (à 70% de matières solides dans le toluène)	Couleurs Gardner (à 50% de matières solides dans le toluène)	Indice d'iode
1	2419	98,3	Z ₁ à Z ₂	<1	75
2	2689	97,8	>Z ₆	<1	74
3	2639	98,9	>Z ₆	<1	71
4	2717	100,6	U à V	<1	79
5	2350	98,9	Y à Z	<1	81
6	2532	103,9	I à J	<1	77
7	2600	97,8	V à W	<1	80
8	2403	98,9	Z ₄	<1	79
9	2878	99,4	Z ₆	<1	74
10	3169	101,7	Y	<1	79
11	2331	97,2	Z à Z ₁	<1	80
12	3158	104,4	Z	<1	78
13	2519	96,1	V à W	<1	80
14	3290	105,0	Z à Z ₁	<1	80
15	3073	102,2	M	<1	81
16	—	103,3	Z ₃	<1	80
17	3120	103,9	S	<1	—
18	4820	103,3	—	<1	83
19	2331	100,6	M	<1	78
20	4500	108,9	V	<1	81
21	2444	87,2	<A	<1	56
22	3480	93,9	Q	<1	59
23	4510	95,0	V	<1	61
27	2940	98,3	—	<1	78
28	2662	85,0	—	<1	55
29	2570	110,0	Y à Z	<1	113

Tableau III
Analyse des terpolymères et de leurs fractions

	Fraction de l'échantillon (% pondéral)	Styrène %	Isobutylène %	β-pinène %	Moyenne en nombre du poids moléculaire
Polymère n° 20	100,0	52,7	12,8	34,5	4 500
Fraction 1	19,9	51,7	6,3	42,0	18 560
Fraction 2	26,9	53,4	8,6	38,0	4 475
Fraction 3	18,9	54,2	12,3	33,5	4 080
Fraction 4	34,3	50,6	19,9	29,5	2 770
Polymère n° 22	100,0	53,5	22,0	24,5	3 480
Fraction 1	20,4	53,7	19,3	27,0	3 350
Fraction 2	27,2	53,3	22,7	24,0	3 140
Fraction 3	21,0	54,5	22,5	23,0	3 200
Fraction 4	31,4	49,0	27,5	23,5	2 290

Tableau IV

	Polymère n°			
	30	31	32	33
Rapport pondéral styrène/isobutylène/ β-pinène/α-pinène monomères	50/20/27/3	50/20/24/6	50/20/15/15	50/20/0/30
Pourcentage pondéral du catalyseur principal par rapport à l'ensemble des monomères	0,5	0,5	0,5	0,5
Pourcentage molaire du cocatalyseur par rapport au catalyseur principal	5	5	5	5
Température de polymérisation, °C	20–25	20–25	20–25	20–25
Durée d'addition, mn	15	15	15	15
Durée de séjour, mn	45	45	45	45
Rendement, %	87,4	86,6	75,2	58,9

Tableau V
Composition résineuse, % en poids

Polymère n°	Terpoly- mère, %	Cire, %	Résine primaire, %	Point de trouble, °C
1	33	33	33	91,1
2	33	33	33	91,7
3	33	33	33	91,1
4	33	33	33	91,1
7	33	33	33	92,8
8	33	33	33	92,2
9	33	33	33	91,7
10	33	33	33	108,9
11	33	33	33	95,0
12	33	33	33	137,2
13	33	33	33	90,6
14	33	33	33	142,8
15	33	33	33	115,6
16	33	33	33	97,2
17	33	33	33	112,2
18	33	33	33	111,1
21	33	33	33	92,8
24	33	33	33	91,1
25	33	33	33	91,1
26	33	33	33	91,1
28	10	75*	15**	68,9
28	33	50*	17**	67,2

* Cire de paraffine ayant un point de fusion de 65,6°C (ASTM D-87)

** Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant une teneur en acétate de vinyle monomère de 28% et un indice de fluidité de 22 à 28.

Tableau VI

Polymère n°	Résistance au décollement, g/cm	Collage rapide, g/cm	Pouvoir de rétention, heures
1	435	313	287
2	446	335	182
3	446	234	188
4	402	246	—
7	257	313	—
8	234	156	—
9	469	134	—
10	301	123	—
11	502	513	195
12	201	134	—
13	547	502	158
14	134	112	—
15	223	112	—
16	279	100	—
17	134	89	—
18	112	78	—
21	458	513	136
24	446	547	190
25	603	547	146
26	603	391	190
27	513	491	154
28	480	480	150
29	67	22	200+