

Brevet N° **82375**
 du **18.04.1980**
 Titre délivré : **- 2 DEC. 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

af 18 m.
18.10.81

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

MONTEFINA S.A. Zoning Industriel, B-6520 Feluy
 représentée par Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer,
 Luxembourg, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce dix-huit avril mil neuf cent quatre-vingt
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

Compositions de résine styrénique résistant aux
intempéries et procédé pour les préparer.

2. la délégation de pouvoir, datée de Feluy le 15 avril 1980
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le dix-huit avril mil neuf cent quatre-vingt

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Michel Verhulst, rue du Friquet, 34, B-1170 Bruxelles

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) / déposée(s) en (7) /
 le /

au nom de élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)
 Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

18.04.1980

à 15.00 heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p.d.

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

la Société dite : MONTEFINA S.A.

pour

COMPOSITIONS DE RESINE STYRENIQUE RESISTANT AUX INTEMPERIES ET PROCEDE POUR
LES PREPARER

Inventeur : Monsieur Michel Verhulst.

Cette invention se rapporte à des compositions de résines styréniques dont la résistance aux chocs et la résistance aux intempéries sont excellentes.

Dans ce domaine particulier de résines styréniques résistant aux intempéries, on a cherché jusqu'à présent à mettre au point des procédés permettant de produire un copolymère greffé dont la résistance aux chocs et la

résistance aux intempéries soient améliorées, en copolymérisant par greffage un composé styrénique sur un caoutchouc éthylène-propylène ou éthylène-propylène-diène, dénommé ci-après EPDM parce que ces types de caoutchouc ont une excellente résistance aux intempéries.

Cependant, il est bien connu, que le greffage de monomères styréniques sur de tels caoutchoucs, par les procédés usuels de polymérisation, est très difficile, de par la nature même de ces caoutchoucs. En raison du faible taux de greffage du monomère styrénique sur ces caoutchoucs, il en résulte des compositions styréniques ayant une faible résistance aux chocs, et qui de ce fait sont difficilement commercialisables.

En vue de pallier cet inconvénient, on a tout d'abord suggéré d'augmenter la quantité de caoutchouc présent dans la résine, et c'est ainsi qu'il n'est pas rare de trouver des compositions styréniques ayant une quantité de caoutchouc qui dépasse de 30 à 50 % la quantité qui est contenue dans les compositions styréniques usuelles.

On a également proposé d'ajouter divers stabilisants afin d'empêcher l'altération des polymères styréniques usuels. Toutefois, même si l'on ajoute divers anti-oxydants et absorbants de rayons ultraviolets afin d'augmenter la résistance aux intempéries des compositions styréniques usuelles, l'effet de ces agents ne se fait sentir qu'au début de l'exposition à la lumière et on considère qu'il est très difficile de maintenir cet effet pendant un long laps de temps.

D'autres améliorations ont également été apportées aux compositions de résines styréniques modifiées par un caoutchouc EPDM, en vue d'augmenter leur résistance aux chocs. C'est ainsi que l'on a déjà proposé de réaliser l'étape de polymérisation en masse en présence d'oxygène, ou encore de brome ou d'un dérivé bromé comme le tétrabromure de carbone. Mais ces modifications présentent des inconvénients, comme notamment l'odeur qui est communiquée au polymère, due à la présence d'oxygène, ou la nécessité d'utiliser des réacteurs spéciaux pour résister aux dérivés bromés. On a également suggéré de réaliser

de demi-vie d'au moins 60 minutes à 130°C ou au moins 10 minutes à 150°C mais, avec ce type d'initiateur, les particules de caoutchouc EPDM dispersées dans le polymère ont une taille trop élevée et le polymère a une résistance aux chocs relativement médiocre.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients.

La présente invention a pour objet de fournir une composition de résine styrénique dont la résistance aux chocs et la résistance aux intempéries sont excellentes.

La présente invention a également pour objet de fournir une composition de résine styrénique comprenant un copolymère greffé d'un monomère styrénique sur un caoutchouc EPDM et un copolymère bloc diène-styrène hydrogéné.

La composition de résine styrénique résistante aux chocs et aux intempéries de la présente invention est caractérisée en ce qu'elle comprend un copolymère greffé d'un monomère styrénique sur un caoutchouc EPDM et un copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène, la quantité de caoutchouc EPDM étant comprise entre 2 et 20 % en poids, basé sur la composition, et la quantité de copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène étant telle que le rapport pondéral entre le dit copolymère et le caoutchouc EPDM est compris entre 0,05 et 1.

On peut préparer la composition de résine styrénique décrite ci-dessus par polymérisation du monomère de composé styrénique en présence de caoutchouc EPDM et de copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène. La polymérisation peut être réalisée selon tout procédé connu de polymérisation en masse continu ou discontinu, ou en masse-suspension.

Un procédé particulièrement approprié pour préparer la composition de résine styrénique de la présente invention consiste en un procédé de polymérisation en deux étapes selon lequel on polymérise d'abord en masse une solution de caoutchouc EPDM dans le monomère styrénique en présence du copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène, jusqu'à obtenir un prépolymère, que l'on met ensuite en suspension dans l'eau, et l'on polymérise jusqu'à conversion complète des monomères.

L'étape de polymérisation en masse peut être effectuée en présence d'un catalyseur donnant des radicaux libres, notamment un catalyseur du type peroxyde ou azo, comme par exemple le peroxyde de di-tert-butyle, le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde de cumyle, l'azobisisobutyronitrile et leurs mélanges. La quantité de catalyseur est généralement comprise entre 0,01 et 2 %, avantageusement entre 0,05 et 1 % en poids par rapport au poids total de caoutchouc, de copolymère bloc et de monomères. On peut également effectuer cette étape de polymérisation en masse sans catalyseur, la polymérisation étant purement thermique, à une température de 75 à 125°C pendant 2 à 24 heures. Il est avantageux d'introduire dans le mélange réactionnel un régulateur de chaîne, comme par exemple un composé halogéné, un terpène, ou de préférence un mercaptan dont notamment le tert-dodecylmercaptan, en une quantité correspondant à environ 0,001 à 1 %, plus particulièrement 0,05 à 0,5 % du poids total des monomères, du caoutchouc et du copolymère bloc.

L'étape de polymérisation en masse est effectuée en l'absence d'oxygène, sous atmosphère inerte, généralement sous atmosphère d'azote. La réaction démarre vite et la polymérisation progresse. Après un temps variable, dépendant notamment des quantités respectives de réactifs, il se produit une séparation de phase. A ce moment, la phase constituée principalement de prépolymères styréniques gonflés de monomères correspondants se sépare d'une phase constituée de caoutchouc, gonflé de monomères styréniques, le copolymère bloc venant à ce moment se loger à l'interface. On poursuit la polymérisation, la viscosité remonte et il se produit ensuite une inversion de phase, la phase constituée par les prépolymères styréniques gonflés de monomères correspondants devenant la phase continue, l'interface étant toujours constitué par le copolymère bloc.

A ce moment, le taux de polymérisation des monomères styréniques est de l'ordre de 10 à 40 % et la viscosité du mélange réactionnel est généralement comprise entre 5.000 et 100.000 centipoises, de préférence entre 10.000 et 50.000 centipoises, mesurée à 65°C.

Le produit obtenu dans l'étape de polymérisation en masse est mélangée à de l'eau et à une dispersion aqueuse d'agent de suspension et d'agent tensio actif.

Parmi les agents de suspension qui peuvent être utilisés, on peut citer l'alcool polyvinylique, le polyvinyle pyrrolidone, l'hydroxyéthyl-cellulose, le polyacrylate d'ammonium et des mélanges de ceux-ci. On peut également utiliser avantageusement des agents de suspension inorganiques qui sont insolubles et qui sont par conséquent retirés facilement et complètement de la composition styrénique. Comme agent de suspension inorganiques appropriés, on peut citer Al_2O_3 , le silicate de magnésium et les phosphates comme le phosphate tricalcique. La quantité d'agent de suspension peut être aussi faible que environ 0,1 % en poids, basé sur le poids d'eau, et des quantités supérieures à 5 % en poids n'améliorent plus significativement les résultats.

Comme agents tensio-actifs appropriés, on peut citer les agents tensio-actifs anioniques tels que les acides gras tensio-actifs, les acides carboxyliques aromatiques tensio-actifs, les sulfates ou sulfonates organiques aromatiques ou aliphatiques comme le dodécylbenzène sulfonate sodique, le sel sodique du monosulfate du produit de condensation du nonylphénol et de l'oxyde d'éthylène, et analogues. Les tensio-actifs anioniques sont ordinairement utilisés en une quantité correspondant à environ 0,005 à environ 1 % en poids, basé sur le poids d'eau.

On poursuit ensuite la polymérisation en suspension en présence d'un catalyseur générant des radicaux libres, de préférence un peroxyde, un perester ou un composé perazo tels que le peroxyde de di-tert-butyle, le perbenzoate de tert-butyle, le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde ou le peroxyde de cumyle, l'azobisisobutyronitrile, ou des mélanges de ceux-ci. La quantité de tels catalyseurs peut varier entre environ 0,02 et environ 2,5 % en poids, avantageusement entre environ 0,05 et 1 % en poids basé sur le poids total de prépolymère.

On réalise cette polymérisation à une température comprise entre

environ 50 et environ 150°C. Le plus souvent, on démarre la polymérisation en suspension à une température comprise entre environ 50 et environ 125°C et on termine la réaction à une température comprise entre environ 125 et environ 150°C.

Un des avantages de la composition de résine styrénique de l'invention réside dans le fait qu'elle possède une résistance aux chocs nettement améliorée par rapport à celle d'autres résines styréniques similaires, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et d'excellentes propriétés de résistance aux intempéries.

Un autre avantage de la composition de résine styrénique de l'invention réside dans le fait qu'elle est obtenue selon un procédé de polymérisation classique qui ne fait pas appel aux différents artifices comme la présence d'oxygène ou de brome.

Les copolymères blocs hydrogénés de diène-styrène utilisés dans la composition de la présente invention sont obtenus par hydrogénation, selon un procédé usuel, de copolymères blocs de diène-styrène. Ces derniers contiennent au moins une chaîne polystyrène et au moins une chaîne polymère de diène et ils se présentent notamment sous forme de copolymères du type di-bloc linéaire A-B ou du type tri-bloc linéaire A-B-A ou B-A-B, où A représente une chaîne polystyrène et B une chaîne polymère de diène. Le polymère de diène le plus généralement utilisé dans les copolymères blocs est le polybutadiène. De plus, pour des raisons de disponibilité commerciale, on utilisera le plus souvent dans la composition de l'invention un copolymère bloc hydrogéné du type tri-bloc styrène-butadiène-styrène.

Des résultats avantageux ont été obtenus lorsque le copolymère bloc hydrogéné est constitué de chaînes de polystyrène et de chaînes de polybutadiène ayant chacune un poids moléculaire d'au moins 5.000 et ne dépassant pas environ 1.000.000. Le plus souvent, les chaînes polystyrène ont un poids moléculaire compris entre 10.000 et 75.000 et les chaînes polymère de diène ont un poids moléculaire compris entre 25.000 et 300.000.

D'autre part, le copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène est généralement utilisé en quantités telles que le rapport pondéral entre le dit copolymère bloc et le caoutchouc EPDM soit compris entre 0,05 et 1 et avantageusement entre environ 0,4 et 0,8. Des quantités de copolymères blocs telles que le rapport défini ci-dessus serait inférieur à 0,05, ne sont pas intéressantes, car on ne remarque aucun effet favorable, sensible, du point de vue de la résistance au choc. Par contre, il n'est pas avantageux d'utiliser des quantités de copolymère bloc qui conduiraient à un rapport pondéral, comme défini ci-dessus, supérieur à 1, car on remarque une présence de gel trop importante.

Parmi les caoutchoucs EPDM utilisés dans la composition de la présente invention, on peut notamment citer les terpolymères d'éthylène, de propylène et d'un troisième constituant choisi parmi le groupe comprenant le dicyclopentadiène, l'éthylidènenorbornène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 1,4-cycloheptadiène, le 1,5-cyclooctadiène et des mélanges de ces composés.

Afin d'obtenir une résine styrénique finale ayant en plus de bonnes propriétés de résistance aux chocs, celle-ci peut contenir des quantités variables de caoutchouc EPDM. Cette quantité peut être aussi faible que 2 % en poids, mais peut également atteindre 20 % en poids. Cependant, on utilise généralement des quantités de caoutchouc EPDM comprises entre 5 et 15 % en poids et de préférence comprises entre 8 et 10 % en poids.

Des compositions contenant peu de caoutchouc EPDM, ont une trop faible résistance aux chocs, alors que des compositions qui ont une trop forte teneur en caoutchouc EPDM sont difficilement préparées dans un procédé de polymérisation masse-suspension, car la viscosité de la masse est trop élevée.

Parmi les monomères styréniques que l'on peut utiliser dans la présente invention, on peut notamment citer le styrène, l' α -méthylstyrène, le chlorostyrène, le diméthylstyrène et les dérivés styréniques comme le vinyltoluène.

La composition de résine styrénique de la présente invention peut également contenir des additifs antioxydants et des absorbants d'ultraviolets aussi bien que des colorants ou autres agents ignifugeants bien connus de l'homme de métier.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

Dans un réacteur de 400 l en acier inoxydable, muni d'un agitateur et d'un système de chauffage, on dissout sous agitation et sous atmosphère d'azote 18 kg d'un caoutchouc EPDM (éthylène-propylène-éthylidène norbornène) ayant une viscosité intrinsèque de 1,51 dl/g (à 25°C), constitué de 60 % éthylène, 40 % propylène et 8 % éthylidène norbornène, et 5,4 kg d'un copolymère bloc hydrogéné styrène-butadiène-styrène de poids moléculaire 65000 dans 153 kg de styrène, à température ambiante et pendant 12 heures.

Après dissolution, on ajoute 45 g de tert-dodécyle mercaptan comme agent de transfert de chaîne, 3,6 kg d'huile minérale et 182 g de peroxyde de di-tert-butyle et on chauffe à 105°C tout en agitant.

On laisse se poursuivre la polymérisation jusqu'à ce que la viscosité de la masse atteigne 20.000 centipoises à 65°C.

Ce prépolymère obtenu en masse est mis en suspension dans 140 kg d'eau contenant 1940 g d'hydroxyapatite comme agent de suspension et 80 g de sulfate d'éther polyglycolique d'alcool laurique comme agent tensio actif.

On ajoute ensuite 537 g de peroxyde de di-tert-butyle et on maintient la température interne du réacteur à 120°C pendant 1 heure, ensuite à 140°C pendant 2 heures et finalement à 150°C pendant 3 heures.

Après refroidissement, les perles de résine styrénique modifiée avec un caoutchouc EPDM et un copolymère bloc hydrogéné styrène-butadiène-styrène, sont séparées de la phase aqueuse par filtration. Elles sont séchées et extrudées.

Au cours de l'extrusion, on a introduit 0,3 % en poids d'un

stabilisant ultraviolets et 0,1 % en poids d'un agent anti-oxydant usuel.

La résine styrénique avait les propriétés suivantes :

diamètre des particules d'EPDM (μ) : 1 à 2

Résistance au choc Izod : 74 J/m

Résistance au choc par chute de poids; 1,9 J

A titre de comparaison, on a répété le mode opératoire décrit ci-dessus, mais sans ajouter de copolymère bloc hydrogéné. La résine styrénique finale avait les propriétés suivantes :

diamètre des particules : 7 à 17 μ

Résistance aux chocs Izod : 57 J/m

Résistance aux chocs par chute de poids : 0,9 J

Exemple 2

On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 1 mais avec différentes concentrations en copolymère bloc hydrogéné.

Les données relatives à ces compositions ainsi que leurs propriétés sont indiquées au Tableau I.

TABLEAU I

	<u>Essais</u>					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Styrène (kg)	159	149	162	160	158	155
EPDM (kg)	18	18	14,4	14,4	14,4	14,4
Tribloc (kg)	1,8	9		1,44	3	7,2
Rapport tribloc/EPDM	0,1	0,5		0,1	0,2	0,5
Diamètre des particules d'EPDM (μ)	2-5	< 1	4-6	2-6	1-3	2
Résistance aux chocs Izod (J/m)	58	188	60	61	64	95
Résistance aux chocs par chute de poids (J)	1,6	2,9	0,9	1,6	1,3	2,2

On note la présence de gel dans l'essai 2.

Exemple 3

On répète le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 mais en utilisant différentes concentrations d'un autre copolymère bloc hydrogéné styrène-butadiène-styrène de poids moléculaire 70000.

Les données relatives à ces compositions ainsi que leurs propriétés sont indiquées au Tableau II.

TABLEAU II

	<u>Essais</u>	
	<u>1</u>	<u>2</u>
Styrène (kg)	157	155
EPDM (kg)	14,4	14,4
Tribloc (kg)	4,7	7,2
Rapport tribloc/EPDM	0,32	0,5
Diamètre des particules EPDM (μ)	1-2	pas visibles
Résistance aux chocs Izod (J/m)	97	146
Résistance aux chocs par chute de poids (J)	3,2	1,4

On note la présence de gel dans l'essai 2.

Exemple 4

On répète le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, mais en utilisant un autre caoutchouc EPDM, qui contient 60 % d'éthylène, 40 % de propylène et 8 % d'éthylidènenorbornène mais ayant une viscosité intrinsèque de 1,64 dl/g (à 25°C).

Les données relatives à ces compositions ainsi que leurs propriétés sont indiquées au Tableau III.

TABLEAU III

	<u>Essais</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Styrène (kg)	162	155	153
EPDM (kg)	14,4	14,4	14,4
Tribloc (kg)		7,2	9
Rapport tribloc/EPDM		0,5	0,62
Diamètre des particules EPDM (μ)	2-9	1-3	2-3
Résistance aux chocs Izod (J/m)	58	90	109
Résistance aux chocs par chute de poids (J)	1,9	1,2	9,4

Exemple 5

On a testé plusieurs compositions décrites dans les exemples précédents du point de vue résistance aux intempéries.

On a déterminé la résistance aux intempéries par mesure de la résistance aux chocs d'échantillons qui ont été soumis à un essai de vieillissement pendant 200 et 400 heures.

L'essai consiste à soumettre l'échantillon de résine styrenique pendant les périodes définies ci-dessus à un rayonnement similaire au rayonnement solaire, émis par une lampe à xénon de 1500 watt. L'essai est effectué à degré hygrométrique constant.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

<u>Composition</u>	<u>Résistance aux chocs après (J/m)</u>		
	<u>0 heure</u>	<u>200 heures</u>	<u>400 heures</u>
6 de l'exemple 2	95	72	71
3 de l'exemple 4	109	96	88

Les résultats indiqués dans l'exemple ci-dessus montrent clairement que les compositions de l'invention ont une excellente résistance aux

intempéries, car la résistance aux chocs ne varie pratiquement pas entre les mesures effectuées après 200 heures et après 400 heures d'exposition.

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

- 1) Composition de résine styrénique résistante aux chocs et aux intempéries, caractérisée en ce qu'elle comprend un copolymère greffé d'un monomère styrénique sur un caoutchouc EPDM et un copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène, la quantité de caoutchouc EPDM étant comprise entre 2 et 20 % en poids, basé sur la composition, et la quantité de copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène étant telle que le rapport pondéral entre le dit copolymère et le caoutchouc EPDM est compris entre 0,05 et 1.
- 2) Composition selon revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de caoutchouc EPDM est comprise entre 5 et 15 % en poids et de préférence entre 8 et 10 % en poids, basé sur la composition.
- 3) Composition selon revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le caoutchouc EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un troisième constituant choisi dans le groupe comprenant le dicyclopentadiène, l'éthylidènenorbornène, le 1,4-hexadiène, le 1,6-hexadiène, le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 1,4-cycloheptadiène, le 1,5-cyclooctadiène et des mélanges de ceux-ci.
- 4) Composition selon revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le copolymère bloc hydrogéné de diène-styrène et le caoutchouc EPDM est compris entre 0,4 et 0,8.
- 5) Composition selon revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le copolymère bloc hydrogéné est choisi parmi les copolymères di-bloc styrène-diène et les copolymères tri-bloc styrène-diène-styrène.
- 6) Composition selon revendication 5, caractérisée en ce que le poids moléculaire des chaînes de polystyrène est compris entre 10.000 et 75.000 et le poids moléculaire des chaînes de polymère de diène est compris entre 25.000 et 300.000.
- 7) Composition selon revendications 5 et 6, caractérisée en ce que le copolymère

bloc hydrogéné est un tri-bloc polystyrène-polybutadiène-polystyrène.

- 8) Procédé de préparation de résines styréniques décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on polymérise en masse une solution de caoutchouc EPDM dans le monomère styrénique en présence d'un copolymère bloc hydrogéné de styrène-diène jusqu'à obtenir un prépolymère, ensuite on met en suspension dans l'eau le prépolymère obtenu en masse et finalement on polymérise en suspension jusqu'à conversion complète des monomères.
- 9) Procédé de préparation de résines styréniques décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on polymérise en continu en masse une solution de caoutchouc EPDM dans le monomère styrénique en présence d'un copolymère bloc hydrogéné de styrène-diène jusqu'à conversion complète des monomères.