

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 464 968

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 22851

(54) Copolymères d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'alcoylacrylate peroxydé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 210/02, 218/08, 220/26.

(22) Date de dépôt..... 13 septembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 20-3-1981.

(71) Déposant : SHIRINIAN Vram Torgomovich, MNATSAKANOV Suren Sarkisovich et PAVLJU-
CHENKO Valery Nikolaevich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Vram Torgomovich Shirinian, Suren Sarkisovich Mnatsakanov et Valery Nikolaevich Pavljuchenko.

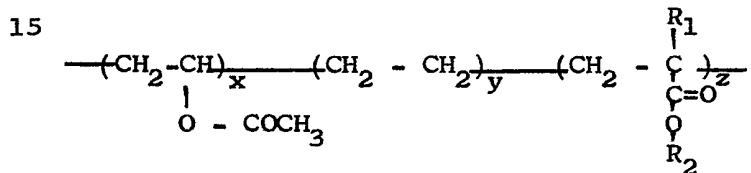
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

1

La présente invention concerne des composés chimiques nouveaux, et notamment, des copolymères d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'alcoylacrylate peroxydés.

- Les copolymères proposés sont utilisés en tant que liant dans la fabrication d'émulsions de peintures résistant à l'eau, de revêtements et de compositions résistant à l'eau et aux intempéries, ainsi que dans la fabrication de masses à mouler en polyester à faible retrait et comme plastifiants pour le polyméthacrylate de méthyle.
- 10 Les copolymères proposés sont les composés nouveaux, non décrits dans la littérature. Conformément à l'invention, les copolymères d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'alcoylacrylate peroxydés répondent à la formule générale suivante :



20 dans laquelle R_1 est un groupe alcoyle normal de formule $-\text{CH}_3, -\text{CH}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9$ ou $-\text{C}_5\text{H}_{11}$; R_2 est un radical de formule $-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ou $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$; et

25 x a pour valeur de 24,0 à 89,9 % en moles ;
 y de 10,0 à 75,0 % en moles ;
 z de 0,1 à 1,0 % en mole.

Les nouveaux copolymères indiqués renferment dans leur structure des groupes fonctionnels réactifs de type peroxyde sur lesquels peut se réaliser la formation de la structure ou le greffage de divers monomères vinyliques.

Les copolymères, en fonction de leur composition et du procédé de préparation, ont une masse moléculaire de 20 000 à 125 000 et un point de vitrification compris entre 35 16 et 37 °C. La résistance à l'eau des copolymères, déterminée

d'après leur capacité de gonflement dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, dépend essentiellement de la teneur en motifs de monomères peroxyde de la structure du copolymère et varie de 0,9 à 8,6 % de la masse initiale des copolymères.

5 Les caractéristiques mécaniques des pellicules de copolymères en question sont fonction de la composition des copolymères. La limite de résistance à la rupture des pellicules est de 35 à 194 kgf/cm², l'allongement relatif est de 660 à 1 050 %. Après un traitement thermique à la température 10 de 110 °C, la limite de résistance à la rupture croît jusqu'à 51-245 kgf/cm², l'allongement relatif étant réduit à 540-810 %.

La composition des copolymères a été calculée d'après la teneur du copolymère en oxygène actif déterminée 15 par une méthode iodométrique, ainsi que par mesure dans l'infrarouge des intensités d'absorption des bandes à 1433 cm⁻¹ (oscillations de déformation des groupements -CH₂- des motifs vinylacétiques) et à 2 925 cm⁻¹ (oscillations de valence des groupements -CH₂- des motifs éthyléniques). Pour obtenir les 20 spectres infrarouges on a utilisé des solutions à 10 % de copolymère dans le tétrachlorure de carbone.

La masse moléculaire a été déterminée par une méthode de diffusion de la lumière. On a mesuré la diffusion pour des solutions de copolymères dans le benzène, à la température de 30 °C.

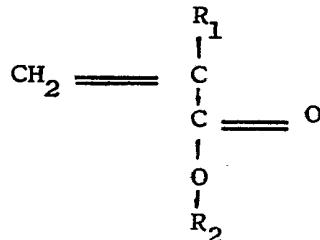
La température de vitrification a été déterminée en mesurant le module d'élasticité à différentes températures.

La résistance à l'eau des copolymères a été déterminée par séchage d'une pellicule de 0,5 mm d'épaisseur 30 dans une enceinte thermostatée à la température de 60 °C, pendant 3 heures, avec maintien subséquent dans cette enceinte thermostatée à la température de 20 °C pendant 24 heures, l'humidité de l'enceinte thermostatée étant de 100 %.

Les nouveaux copolymères peroxydés d'acétate de 35 vinyle, d'éthylène et d'alcoylacrylate indiqués sont obtenus

par copolymérisation des monomères mentionnés. On emploie comme monomères peroxydés des α -alcoyl-acrylates de t-butyl peroxyéthyle ou des α -alcoyl-peracrylates de t-butyle de formule générale :

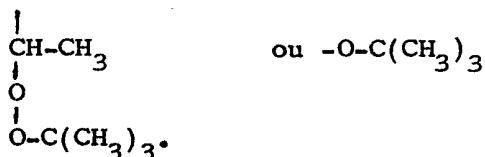
5



10

dans laquelle R_1 est un groupe alcoyle normal de formule $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, ou $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ et R_2 est un groupe de formule

15



25

La copolymérisation est réalisée en suspension, en émulsion ou dans un solvant, en présence d'amorceurs de type radicalaire. L'obtention des copolymères par copolymérisation en émulsion est réalisée en présence d'amorceurs hydro-solubles tels que le persulfate de potassium ou des systèmes redox à base de persulfate de potassium-métabisulfite de sodium.

Pour réaliser la copolymérisation en émulsion ou dans un solvant on utilisera des amorceurs solubles dans les huiles, par exemple, le dinitrile de l'acide azo-isobutyrique.

En tant qu'agent émulsifiant pour la copolymérisation en émulsion, on utilise des agents ionogènes, non ionogènes et des colloïdes protecteurs polymères tels que le laurylsulfate de sodium, des phénols oxyéthylénés, l'hydroxyéthylcellulose, l'alcool polyvinyle. Pour stabiliser des émulsions à gros grains on utilise des colloïdes protecteurs polymères et des stabilisants minéraux, par exemple, le sulfate de baryum.

Lorsqu'on réalise la copolymérisation en émulsion ou en suspension, on emploie pour l'alcalisation ou l'acidification de la phase aqueuse le bicarbonate de sodium ou l'acide formique.

5 Pour la copolymérisation en solution on utilise comme solvant l'alcool butylique tertiaire.

La copolymérisation s'effectue dans un autoclave de 5 ou de 27 l de capacité, doté d'une chemise et d'un agitateur en forme d'ancre.

10 Pour la copolymérisation en émulsion, on admet dans l'autoclave de l'eau distillée dans laquelle sont dissous les stabilisants d'émulsion et les amorceurs. On charge l'acétate de vinyle et l'alcoylacrylate peroxydé par portions de 5 à 50 % de la masse totale des polymères indiqués.

15 On place dans l'autoclave la première portion du mélange d'acétate de vinyle et d'alcoylacrylate peroxydé. On brasse le mélange réactionnel 30 minutes à une vitesse de 100 à 250 t/min et pour débarrasser le mélange réactionnel de l'oxygène on le soumet à un balayage par de l'éthylène. Le mélange réactionnel est ensuite saturé avec l'éthylène sous pression, on porte la température jusqu'à la valeur requise et on réalise la copolymérisation. 2 heures après on charge la seconde portion du mélange d'acétate de vinyle et d'alcoylacrylate peroxydé. On admet dans l'autoclave chaque portion subséquente 30 minutes après le chargement de la portion précédente. Après chargement de la dernière portion, on poursuit la polymérisation pendant encore 1 à 2 heures.

30 Au cours de la copolymérisation on peut également introduire des portions supplémentaires d'amorceur et d'agent émulsionnant sous forme de solutions aqueuses afin d'augmenter la vitesse de copolymérisation et d'améliorer la stabilité de la dispersion formée.

La copolymérisation en émulsion se fait à une température de 20 à 60 °C et à une pression de 15 à 100 kgf/cm².

35 Le produit de la copolymérisation en émulsion

est une dispersion polymère fine sous forme de latex à partir de laquelle on peut fabriquer les pellicules et les revêtements.

Pour la copolymérisation en suspension, on admet

5 dans l'autoclave de l'eau distillée contenant un colloïde protecteur polymère et un stabilisant minéral, puis on charge sous brassage un mélange d'acétate de vinyle et d'alcoylacrylate dans lequel est dissous l'amorceur de polymérisation.

On brasse le mélange réactionnel 30 minutes à une vitesse

10 de 100 à 250 t/minutes et on balaie le mélange réactionnel avec de l'éthylène pour le débarrasser de l'oxygène. On sature le mélange réactionnel par de l'éthylène jusqu'à une pression de 30 kgf/cm², on porte la température à 60 °C et on augmente la pression à 70 kgf/cm². On réalise la copolymérisation pen-

15 dant 2 heures dans les conditions indiquées. On augmente la température jusqu'à 70 °C et on poursuit la copolymérisation encore 4 heures. Après refroidissement du mélange réactionnel à 25 °C, on décharge le produit de copolymérisation sous forme de petites perles dans des dispositifs de filtration, on

20 les lave, essore et sèche à 20 °C.

Pour la copolymérisation en solution, on utilise comme solvant l'alcool butylique tertiaire.

On charge dans l'autoclave l'amorceur et la première portion du mélange d'acétate de vinyle et d'alcoylacrylate peroxydé sous forme d'une solution dans l'alcool butylique tertiaire. Après saturation du mélange réactionnel avec de l'éthylène, jusqu'à une pression de 40 kgf/cm², on porte la température à 50 °C, on augmente la pression jusqu'à 70 kgf/cm² et on réalise la copolymérisation pendant 40 minutes. On dose ensuite le mélange d'acétate de vinyle et d'alcoylacrylate peroxydé sous forme de solution dans l'alcool butylique tertiaire, on augmente la température à 60 °C, chaque portion subséquente du mélange indiqué étant admise 30 à 60 minutes après le chargement de la portion précédente. A-
35 près refroidissement du mélange réactionnel à 30 °C, on dé-

charge le produit de copolymérisation sous forme d'une solution de copolymère dans l'alcool butylique tertiaire.

Pour fabriquer des pellicules et des revêtements, les copolymères obtenus sont utilisés sous forme de dispersions et de solutions polymères dans l'alcool butylique tertiaire.

On isole les copolymères des solutions et dispersions en les faisant précipiter dans une solution aqueuse à 5 % de chlorure de sodium, on les lave à l'eau et on sèche à 20 °C. Les échantillons de copolymères, utilisés pour déterminer la composition de la masse moléculaire, subissent une purification supplémentaire en les dissolvant dans du benzène (solutions à 5 %) et en les faisant précipiter ensuite dans l'eau, le rapport en volume solution/eau étant de 1/10. Les pellicules de copolymères obtenus sont directement préparées pour les essais mécaniques à partir des dispersions polymères ou des solutions à 5 % de copolymères dans le benzène. Afin d'augmenter la résistance mécanique, les copolymères subissent une structuration suivant les groupements peroxydés, lors d'un traitement thermique à la température de 110 °C.

D'autres caractéristiques et avantages seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation.

EXEMPLE 1

Dans un autoclave de 5 l muni d'une chemise et d'un agitateur en forme d'ancre, on place 750 g d'eau, 55 g d'alcool polyvinyle contenant 1,2 % en masse de groupes acétiques, 3 g de persulfate de potassium, 1,5 g de bicarbonate de sodium, un mélange contenant 500 g d'acétate de vinyl et 1,5 g d' α -méthylacrylate de 1-t-butyperoxyéthyle.

Le contenu de l'autoclave est brassé à une vitesse de 250 t/minutes pendant 30 minutes, puis balayé avec de l'éthylène. On sature la masse réactionnelle par de l'éthylène jusqu'à une pression de 15 kgf/cm² à la température de 20 °C, on porte la température à 60 °C et on effectue la copolymérisation pen-

dant 2 heures. On admet ensuite toutes les 30 minutes, 5 portions d'émulsion. Chaque portion contient 150 g d'eau, 200 g d'acétate de vinyle et 5 g d' α -méthylacrylate de 1-t-butyl peroxyéthyle et 5 g d'alcool polyvinyle. Après chargement 5 de la 5ème portion, on ajoute 50 g d'une solution à 4 % de persulfate de potassium et on poursuit la copolymérisation encore 2 heures. On refroidit le mélange réactionnel à 25 °C et on évacue la dispersion prête à l'emploi.

Le copolymère obtenu possède les caractéristiques 10 suivantes : composition (en % en moles) :

	acétate de vinyle	89,9 ;
	éthylène	10,0 ;
	α -méthylacrylate	
	de 1-t-butyl-	
15	peroxyéthyle	0,1 ;
	masse moléculaire	120 000 ;
	point de vitrification	32 °C ;
	capacité de gonflement	8,6 % ;
	allongement relatif	680 % ;
20	allongement relatif	
	après le traite-	
	ment thermique à	
	110 °C	620 % ;
	résistance à la	
25	rupture	35 kgf/cm ² ;
	résistance à la	
	rupture après	
	le traitement	
	thermique à 110 °C	51 kgf/cm ² .

30 EXEMPLE 2

On réalise la copolymérisation comme dans l'exemple 1, en utilisant en qualité de monomère peroxydé à la place de l' α -méthylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle, l' α -propylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle (quantité totale 60g) et en tant qu'agent émulsionnant 15 g d'un mélange

contenant 7,5 g d'hydroxyéthylcellulose et 7,5 g de copolymère séquencé d'éthylène et d'oxyde de propylène.

Le copolymère obtenu possède les caractéristiques suivantes :

5 composition (en % en moles) :

	acétate de vinyle	86,2
	éthylène	13,6
	α -propylacrylate de 1-t-butyl	
	peroxy-éthyle	0,2
10	masse moléculaire	110 000
	point de vitrification	34 °C
	capacité de gonflement	3,4 %
	allongement relatif	700 %
	allongement relatif après	
15	le traitement thermique à 110 °C	640 %
	résistance à la rupture	44 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110 °C	76 kgf/cm ²

EXEMPLE 3

20 On place dans un autoclave de 5 l de capacité, 1 500 g d'eau, 4 g de laurylsulfate de sodium, 2 g de bicarbonate de sodium, 5 g de persulfate de potassium et un mélange contenant 150 g d'acétate de vinyle et 32 g d' α -amylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle. On sature la masse réactionnelle avec de l'éthylène sous une pression de 20 kgf/cm².
 25 On porte la température à 20 °C, la pression à 50 kgf/cm², on introduit 40 g d'une solution à 3 % de métabisulfite de sodium et on conduit la copolymérisation pendant 2 heures. On élève ensuite la température à 25 °C et on admet par portions
 30 toutes les 30 minutes, le mélange d' α -amylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle. On admet simultanément avec chaque portion du mélange de monomères, 10 g d'une solution à 3 % de métabisulfite de sodium. Chaque portion du mélange de monomères contient 100 g d'acétate de vinyle et 8 g d' α -amylacrylate de
 35 1-t-butyl peroxyéthyle. Après le chargement de la 6ème portion

de monomères, on poursuit la copolymérisation encore 1 heure, puis on refroidit la dispersion jusqu'à 25 °C et l'évacue.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

5	acétate de vinyle	61,6
	éthylène	37,9
	α -amylacrylate de 1-t-butyl	
	peroxyéthyle	0,5
	masse moléculaire	90 600
10	point de vitrification	36 °C
	capacité de gonflement	2,8 %
	allongement relatif	980 %
	allongement relatif après	
	le traitement thermique à 110°C	720 %
15	résistance à la rupture	96 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110°C	135 kgf/cm ²

EXEMPLE 4

On effectue la copolymérisation comme décrit à l'exemple 3, mais en utilisant comme monomère au lieu de l' α -amylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle, l' α -éthylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle.

On charge d'abord dans l'autoclave un mélange de 500 g d' α -éthylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle, puis en six portions égales, toutes les 30 minutes, on admet 970 g d'un mélange constitué par 850 g d'acétate de vinyle et de 120 g d' α -éthylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle. On effectue la copolymérisation à une pression de 100 kgf/cm².

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

	acétate de vinyle	24,0
	éthylène	75,0
	α -éthylacrylate de 1-t-butyl-	
	peroxyéthyle	1,0
35	masse moléculaire	75 000

	10	
	point de vitrification	37 °C
	capacité de gonflement	1,2 %
	allongement relatif	1 050 %
	allongement relatif après le	
5	traitement thermique à 110 °C	180 %
	résistance à la rupture	174 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110°C	245 kgf/cm ²

EXEMPLE 5

10 On réalise la copolymérisation comme décrit à l'exemple I, à cette différence près qu'on utilise en tant que monomère peroxydé, à la place de l' α -méthylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle, l' α -butylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle. On place d'abord dans l'autoclave 35 g d' α -butylacrylate de 1-t-butyl-peroxyéthyle, la partie restante est dosée en 5 portions de 5 g chacune. On réalise la copolymérisation à une pression de 30 kgf/cm².

Le copolymère obtenu possède les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

20	acétate de vinyle	79,5
	éthylène	20,5
	α -butylacrylate de 1-t-butyl-	
	peroxyéthyle	0,3
	masse moléculaire	95 000
25	point de vitrification	30 °C
	capacité de gonflement	2,2 %
	allongement relatif	760 %
	allongement relatif après le	
	traitement thermique à 110 °C	680 %
30	résistance à la rupture	56 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110 °C	81 kgf/cm ²

EXEMPLE 6

Dans un autoclave de 27 l de capacité, on admet 35 8,5 kg d'eau, 600 g de 3,5-dinonylphényloxydécaéthylène-oxy-

de, 14 g de bicarbonate de sodium, 500 g d'une solution à 5 % de persulfate de potassium et un mélange contenant 970 g d'acétate de vinyle et 38 g de perméthacrylate de t-butyle. Le mélange réactionnel est brassé avec une vitesse de 100 t/minute, 5 balayé avec de l'éthylène et ensuite saturé par de l'éthylène jusqu'à une pression de 30 kgf/cm². On porte la température à 20 °C, on augmente la pression à 50 kgf/cm² et on admet 50 g d'une solution à 10 % de métabisulfite de sodium. 30 minutes après on commence à admettre par portions égales, un mélange 10 constitué de 970 g d'acétate de vinyle et de 12 g de t-butylperoxyéthane. Chaque portion subséquente est introduite 30 minutes après le chargement de la portion précédente. Après 15 l'admission de la 10ème portion du mélange de monomères, on charge dans l'autoclave 100 g d'une solution à 5 % de persulfate de potassium, on porte la température à 30 °C et on poursuit la copolymérisation encore 2 heures, on évacue ensuite 20 la dispersion polymère.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

20	acétate de vinyle	61,0
	éthylène	38,2
	perméthacrylate de t-butyle	0,8
	masse moléculaire	90 600
	point de vitrification	34 °C
25	capacité de gonflement	1,8 %
	allongement relatif	810 %
	allongement relatif après le	
	traitement à 110 °C	730 %
	résistance à la rupture	71 kgf/cm ²
30	résistance à la rupture après le	
	traitement thermique à 110 °C	92 kgf/cm ²

EXEMPLE 7

On charge dans un autoclave de 27 l de capacité, 16 kg d'eau, 110 g d'une solution à 10 % d'alcool polyvinyle, 35 que contenant 15,5 % en masse de groupes acétiques, 10 g de

sulfate de baryum, 4 g d'acide formique, un mélange contenant 5 kg d'acétate de vinyle et 908 g de α -éthylperacrylate de t-butyle et 25 g de dinitrile d'acide azo-isobutyrique. On brasse le mélange réactionnel 15 minutes, on le balaie avec 5 de l'éthylène et on le sature par de l'éthylène jusqu'à une pression de 30 kgf/cm². On porte la température à 60 °C, on augmente la pression jusqu'à 70 kgf/cm² et on poursuit la copolymérisation 2 heures. On élève la température jusqu'à 70 °C et on continue la copolymérisation encore 4 heures. On 10 refroidit le contenu de l'autoclave jusqu'à 25 °C et on évacue dans le dispositif de filtration. Le produit obtenu sous forme de petites perles est essoré et séché à 20 °C.

Le copolymère obtenu possède les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

15	acétate de vinyle	57,0
	éthylène	42,4
	α -éthylperacrylate de t-butyle	0,6
	masse moléculaire	70 000
	point de vitrification	28 °C
20	capacité de gonflement	0,9
	allongement relatif	960 %
	allongement relatif après le	
	traitement thermique à 110 °C	810 %
	résistance à la rupture	125 kgf/cm ²
25	résistance à la rupture après	
	traitement thermique à 110 °C	158 kgf/cm ²

EXEMPLE 8

On effectue la copolymérisation comme décrit à l'exemple 7, mais en utilisant comme monomère peroxydé au 30 lieu de l' α -éthylperacrylate de t-butyle, la γ -propylperacrylate de t-butyle (186 g) et on maintient la pression (30 kgf/cm²) constante durant le processus.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

35	acétate de vinyle	82,6
----	-------------------	------

	éthylène	16,5
	α -propylperacrylate de t-butyle	0,9
	masse moléculaire	80 000
	point de vitrification	23 °C
5	capacité de gonflement	1,1 %
	allongement relatif	660 %
	allongement relatif après le	
	traitement thermique à 110 °C	540 %
	résistance à la rupture	95 kgf/cm ²
10	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110°C	130 kgf/cm ²

EXEMPLE 9

On charge dans un autoclave de 27 l de capacité, 5 g d'acétate de vinyle, 312 g d'un mélange contenant 200 g 15 d'alcool butylique tertiaire, 60 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique et 52 g d' α -butylperacrylate de t-butyle. Après saturation du mélange réactionnel par de l'éthylène, jusqu'à une pression de 40 kgf/cm², on porte la température à 50 °C, on augmente la pression à 70 kgf/cm² et on réalise la copolymérisation pendant 40 minutes. On admet ensuite dans l'autoclave 1 kg d'acétate de vinyle, 130 g d'un mélange contenant 100 g d'alcool butylique tertiaire et 30 g d' α -butylperacrylate de t-butyle et on poursuit la copolymérisation pendant encore 1 heure. On charge dans l'autoclave 500 g d'acétate de 20 vinyle et 20 g d' α -butylperacrylate de t-butyle. 30 minutes après on introduit les mêmes quantités de monomères indiqués, on porte la température à 60 °C et on la maintient pendant 40 minutes, on admet ensuite 1 kg d'acétate de vinyle et 20 g d' α -butylperacrylate de t-butyle. Une heure après l'admission 25 des quantités indiquées de monomères, on charge encore 1300 g d'alcool butylique tertiaire et on poursuit la copolymérisation pendant encore 1 heure. On refroidit ensuite la solution de copolymère jusqu'à 30 °C et on l'évacue.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

14

	acétate de vinyle	45,6
	éthylène	54,0
	α -butylperacrylate de t-	
	butyle	0,4
5	masse moléculaire	20 000
	point de vitrification	18 °C
	capacité de gonflement	2,9 %
	allongement relatif	950 %
	allongement relatif après	
10	le traitement thermique	
	à 110 °C	800 %
	résistance à la rupture	86 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique	
15	à 110 °C	110 kgf/cm ²

EXEMPLE 10

La copolymérisation s'effectue d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 9, à cette différence près qu'on emploie en tant que monomère peroxydé, à la place de l' α -butylperacrylate de t-butyle, α -amylperacrylate de t-butyle.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

	acétate de vinyle	46,9
25	éthylène	52,8
	α -amylperacrylate de t-butyle	0,3
	masse moléculaire	23 000
	point de vitrification	16 °C
	capacité de gonflement	3,6 %
30	allongement relatif	1 000 %
	allongement relatif après	
	le traitement thermique à 110°C	850 %
	résistance à la rupture	80 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
35	le traitement thermique à 110°C	98 kgf/cm ²

EXEMPLE COMPARATIF 11

La copolymérisation est réalisée d'une façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1, mais en absence de l'alcoylperacrylate.

5 Le copolymère obtenu possède les caractéristiques suivantes : composition (en % en moles) :

	acétate de vinyle	89,0
	éthylène	11,0
	masse moléculaire	125 000
10	point de vitrification	22 °C
	capacité de gonflement	26,5 %
	allongement relatif	900 %
	allongement relatif après le	
	traitement thermique à 110 °C	880 %
15	résistance à la rupture	17 kgf/cm ²
	résistance à la rupture après	
	le traitement thermique à 110°C	20 kgf/cm ²

Utilisation industrielle

20 Les terpolymères d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'alcoylacrylate peroxydé sont utilisés en tant que liant dans la fabrication de revêtements et de compositions résistant à l'eau et aux entreprises ainsi que dans des masses à mouler en polyester à faible retrait.

25 Les terpolymères suivant l'invention sont également utilisés en tant que plastifiants pour le polyméthacrylate de méthyle, le chlorure de polyvinyle et d'autres polymères. Les plastifiants sont introduits lors de la transformation ou de la synthèse des polymères.

30 Les copolymères indiqués sont également employés dans la synthèse de divers copolymères greffés, caractérisés par une résistance élevée aux chocs et aux intempéries.

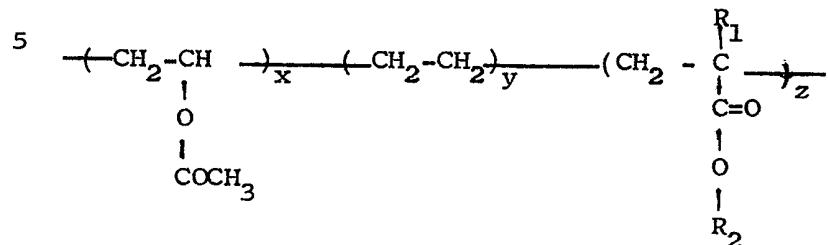
35 Les terpolymères proposés contrairement aux copolymères connus d'acétate de vinyle et d'éthylène ont une résistance à l'eau et une résistance mécanique élevées. Les ca-

ractéristiques indiquées lors de la transformation des copolymères à des températures élevées peuvent être sensiblement améliorées grâce à la restructuration des copolymères à la suite de la décomposition des groupements peroxydes qu'ils comportent.

5 tent.

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

Copolymères d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'alcoyl-acrylate peroxydé répondant à la formule générale suivante :



10 dans laquelle R_1 est un groupe alcoyle normal de formule $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ ou $-\text{C}_5\text{H}_{11}$; R_2 est un radical de formule $-\text{CH}-\text{CH}_2$ ou $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et x a pour valeur de 24,0 à 89,9 % en moles; 15 y de 10,0 à 75,0 % en moles; z de 0,1 à 1,0 % en mole.