

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 479 238

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 05933**

(54) Procédé de préparation de résines styréniques renforcées par du caoutchouc et résines obtenues par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 257/02, 2/40; C 08 J 3/24.

(22) Date de dépôt..... 25 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 27 mars 1980, n° 134 472.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71) Déposant : LABOFINA SA, résidant en Belgique.

(72) Invention de : William J. I. Bracke et Emmanuel Lanza.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Lordonnois,
B.P. 4, 91230 Montgeron.

La présente invention se rapporte à un procédé nouveau et amélioré de préparation de résines styréniques renforcées par du caoutchouc, notamment de résines dénommées ASA ou ABSA qui sont des systèmes composites contenant un copolymère de styrène et d'acrylonitrile en association avec des copolymères d'acrylates et de dioléfines conjuguées.

Dans son brevet FR 79 07 586, la Demanderesse décrit un procédé de préparation de ces résines styréniques, selon lequel le caoutchouc est polymérisé *in situ*.

D'après ce procédé, on ajoute à une matrice polymérique rigide, généralement une résine styrène-acrylonitrile ou une résine acrylonitrile-butadiène-styrène, un mélange de monomères capables de former un polymère caoutchouteux par polymérisation, ce mélange de monomères comprenant un ester alkylique d'acide acrylique et un agent de réticulation, comme une dioléfine conjuguée. Ce procédé comporte ensuite une étape d'absorption du mélange des monomères par la matrice polymérique rigide et une étape de polymérisation en suspension de ce mélange de monomères pour former *in situ* un polymère caoutchouteux dispersé dans la matrice polymérique.

Le procédé décrit ci-dessus permet la préparation de résines ASA ou ABSA ayant des propriétés physiques valables. Cependant, on a constaté que l'introduction simultanée dans la suspension du monomère acrylique et de l'agent de réticulation, en l'occurrence la dioléfine conjuguée, peut conduire, dans certains cas, à une réaction secondaire avec formation d'un produit d'addition Diels-Alder entre le monomère acrylique et la dioléfine conjuguée. La présence de ce composé dans le produit final peut avoir une influence néfaste sur les propriétés physiques de la résine. D'autre part, on a également constaté que, lors de la période d'absorption qui est généralement réalisée en l'absence d'oxygène, une certaine quantité de monomère acrylique peut polymériser du fait de la température relativement élevée lors de cette étape d'absorption, température qui est nécessaire pour obtenir une distribution parfaitement homogène du monomère acrylique dans la matrice polymérique. Cette polymérisation précoce dans la phase d'absorption a pour conséquence la formation d'un copolymère caoutchouteux non-homogène, où les unités insaturées ne sont pas distribuées le long de la chaîne polymérique. Or, la présence de ces unités insaturées le long de la chaîne polymérique est nécessaire pour réaliser des domaines réticulés en fin de réaction, domaines qui ne pourraient pas exister si le monomère acrylique réagissait seul puisque sa chaîne est saturée. On a d'ailleurs constaté que cette polymérisation précoce a lieu même lorsque le monomère acrylique contient un inhibiteur usuel de polymérisation, généralement ajouté à ce monomère pour assurer sa stabilité au cours du trans-

port et du stockage.

La Demanderesse a maintenant trouvé un nouveau procédé amélioré de préparation de résines styréniques, qui permet d'éviter les inconvénients cités ci-dessus.

5 Le procédé de préparation de résines styréniques renforcées par du caoutchouc, selon lequel le copolymère caoutchouteux est formé *in situ* par polymérisation en suspension, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : a) introduction dans une suspension de billes de résine styrénique, dans une atmosphère exempte d'oxygène, d'un inhibiteur de polymérisation des monomères acryliques capable de libérer facilement des oxydes d'azote ; b) introduction dans cette suspension d'un monomère acrylique choisi dans le groupe comprenant les esters alkyliques d'acide acrylique dont le radical alkyle contient au moins 6 atomes de carbone ; c) laisser absorber le monomère acrylique par la matrice styrénique à une température comprise entre 110 et 130°C, pendant un temps suffisant pour obtenir une distribution homogène du monomère dans la matrice styrénique ; d) refroidissement de la suspension jusqu'à une température comprise entre 80 et 100°C ; e) introduction dans la suspension, au cours de la période de refroidissement, d'un agent décomposant l'inhibiteur de polymérisation du monomère acrylique ; f) introduction dans la suspension, après la période de refroidissement, à une température comprise entre 80 et 100°C, simultanément du catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres et de 20 à 50 % en poids du monomère capable de réticuler le polymère caoutchouteux, cette introduction étant réalisée pendant une période comprise entre une demi-heure et deux heures ; g) introduction dans la suspension, après cette dernière période et pendant une période comprise entre quatre heures et dix heures, du reste du monomère capable de réticuler, du monomère caoutchouteux ; et h) poursuite de la polymérisation en suspension.

30 Selon le procédé de l'invention, on utilise, sous une atmosphère exempte d'oxygène, une suspension de billes de résine styrénique, généralement une résine SAN, qui est un copolymère styrène-acrylonitrile, ou une résine ABS, qui est un copolymère styrène-acrylonitrile-butadiène dont la teneur en butadiène n'excède pas 8 % en poids. Ces billes de résine styrénique résultent d'une polymérisation en suspension préalable réalisée en atmosphère exempte d'oxygène. Le plus souvent, ces billes de résine styrénique sont utilisées directement dans le procédé de l'invention, c'est-à-dire qu'on les laisse en suspension dans le réacteur sous les mêmes conditions opératoires. Cependant, on peut préparer une suspension à 40 partir de billes de résine styrénique obtenues auparavant. Dans ce cas,

on soumet cette suspension à un traitement pour enlever l'oxygène, avant de poursuivre avec le procédé de l'invention. Ce traitement pour enlever l'oxygène peut être chimique ou physique. Comme traitement chimique, on peut notamment citer le traitement avec le dithionite de sodium, tandis que, comme traitement physique, on peut citer le dégazage à la vapeur.

5 Avant d'introduire le monomère acrylique dans la suspension, on introduit tout d'abord un inhibiteur de polymérisation de monomères acryliques. On sait que les monomères acryliques contiennent déjà un inhibiteur de polymérisation, généralement du méthyl éther d'hydroquinone 10 (ci-après dénommé MEHQ), mais il s'avère que cet inhibiteur n'est pas efficace, même à des concentrations plus élevées, pour inhiber la polymérisation des monomères acryliques pendant la période d'absorption de ceux-ci par la matrice styrénique. On peut y remédier en utilisant, conjointement au MEHQ éventuellement présent dans le monomère acrylique, un autre inhibiteur de polymérisation capable de libérer facilement les oxydes d'azote 15 et, en particulier, du NO.

L'inhibiteur doit répondre à des conditions bien précises pour être utilisé dans le procédé de l'invention. En effet, il faut tenir compte que, si les monomères acryliques ne doivent pas polymériser durant 20 la période d'absorption, ils doivent pouvoir polymériser dans les étapes suivantes. Par conséquent, cet inhibiteur doit être facilement éliminé du milieu réactionnel. C'est la raison pour laquelle l'inhibiteur doit être soluble dans l'eau de façon à être éliminé facilement par la suite mais, en même temps, il doit être au moins partiellement soluble dans la phase 25 organique, de façon à pouvoir inhiber la polymérisation qui se passe essentiellement dans la phase organique. De plus, cet inhibiteur doit pouvoir être éliminé sans pour autant former des résidus de décomposition qui auraient une influence néfaste sur le produit final.

C'est ainsi que des composés lourds, bien connus de l'homme 30 de métier, comme le nitrosophénol, la nitrosamine et similaires pourraient parfaitement convenir comme inhibiteur seul, mais leur élimination donne lieu à la formation de résidus lourds de décomposition et ils sont donc à déconseiller pour le procédé de la présente invention.

Parmi les inhibiteurs capables de libérer facilement des 35 oxydes d'azote et répondant aux conditions précises du procédé de l'invention, on peut citer l'hydroxylamine, le NO et les nitrites alcalins. Cependant, pour des raisons de facilité d'introduction et d'élimination, on préfère utiliser des nitrites alcalins et, en particulier le nitrite de sodium.

pour inhiber efficacement la polymérisation des monomères acryliques pendant la période d'absorption par la matrice styrénique, dépendent de nombreux facteurs, notamment la présence ou non d'un inhibiteur usuel comme le MEHQ, la taille et les dimensions du réacteur, la durée de la période d'absorption, ainsi que la température à laquelle elle est réalisée. Ainsi, par exemple, cette quantité augmente avec la durée de la période d'absorption et avec la température. Par contre, si l'on utilise des réacteurs de grandes dimensions, la quantité d'inhibiteur à mettre en oeuvre est nettement moindre ; il en est de même si du MEHQ est déjà présent dans le monomère acrylique.

La quantité d'inhibiteur à mettre en oeuvre est généralement comprise entre 100 et 1 500 ppm, calculée sur la quantité de monomères acryliques qui sera introduite dans le milieu. Cependant, des quantités plus grandes ou plus petites peuvent être efficaces dans certains cas. Ces quantités peuvent facilement être déterminées pour chaque cas par l'homme de métier.

A la suspension de billes de résine styrénique contenant l'inhibiteur de polymérisation de monomères acryliques, on ajoute en continu pendant une période de deux à six heures, à une température comprise entre 110 et 130°C, la quantité totale des monomères acryliques, l'absorption de ceux-ci par la matrice styrénique étant réalisée pendant cette période.

La Demanderesse a, de plus, constaté d'une manière inattendue que l'on obtient une distribution plus homogène des monomères acryliques dans la matrice styrénique lorsqu'on utilise des monomères acryliques lourds. Ces monomères acryliques sont des esters alkyliques d'acide acrylique dont le radical alkyle contient au moins 6 atomes de carbone. A titre d'exemple, on utilise avantageusement l'acrylate de 2-éthylhexyle.

La quantité de monomères acryliques à introduire dans la suspension dépend notamment des propriétés désirées pour le produit final. Le plus souvent, elle est comprise entre 20 et 40 % en poids, basé sur le poids de la matrice styrénique.

Après la période d'introduction des monomères acryliques, période durant laquelle ils sont absorbés par la matrice styrénique, on laisse refroidir le mélange en suspension jusqu'à une température comprise entre 80 et 100°C. Cette période de refroidissement a une durée d'environ une demi-heure à une heure.

Cette période de refroidissement est suivie par l'étape de polymérisation du monomère acrylique et du monomère pouvant réticuler le polymère caoutchouteux qui se forme au cours de cette polymérisation. Pour

ne pas entraver cette polymérisation, il est nécessaire d'éliminer, au cours de cette période de refroidissement, l'inhibiteur de polymérisation des monomères acryliques libérant facilement des oxydes d'azote, le plus souvent un nitrite alcalin. La décomposition de l'inhibiteur et, en particulier, du nitrite alcalin peut s'effectuer à l'aide de tout type de composé générateur de radicaux libres, c'est-à-dire des composés peroxydiques, persulfates ou autres oxydants forts, ainsi que de dérivés réagissant quantitativement avec les nitrites, comme l'acide aminosulfonique. Cependant, le choix de l'agent de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation doit être effectué en tenant compte des conditions opératoires. C'est ainsi que cet agent de décomposition doit pouvoir agir à la température régnant pendant la période de refroidissement. De plus, la majorité de l'inhibiteur se trouve dans la phase aqueuse et l'agent de décomposition doit également être soluble dans l'eau.

D'autre part, des générateurs de radicaux libres sont des initiateurs de polymérisation. Or, on a constaté que si la polymérisation était initiée pendant cette période de refroidissement, au cours de laquelle les seuls monomères présents sont les monomères acryliques, on ne parvient pas à former un copolymère caoutchouteux parfaitement homogène ayant des unités insaturées le long de la chaîne polymérique. En conséquence, les générateurs de radicaux libres utilisés comme agents de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation doivent être très peu solubles dans la phase organique, de façon à limiter au maximum l'initiation de la réaction de polymérisation.

A titre d'exemples appropriés d'agents de décomposition d'inhibiteur de polymérisation, on peut notamment citer le persulfate d'ammonium, le persulfate de potassium, ou encore l'acide aminosulfonique.

La température à laquelle on introduit l'agent décomposant l'inhibiteur de polymérisation dépend surtout de l'agent utilisé. D'autre part, ces agents sont introduits en quantités suffisantes pour éliminer complètement l'inhibiteur de polymérisation. En général, on utilise un excès d'agent de décomposition par rapport à la quantité stoéchiométriquement nécessaire. Cependant, une quantité supérieure à sept fois la quantité stoéchiométrique risque de favoriser l'initiation de la réaction de polymérisation pendant l'étape de refroidissement. En général, la quantité introduite est comprise entre 500 et 800 ppm, calculée sur le poids d'eau présente dans le mélange réactionnel.

Selon le procédé de l'invention, dès que la température du milieu réactionnel est comprise dans l'intervalle 80 à 100°C et, de préférence, entre 85 et 95°C, on introduit simultanément, dans le milieu

réactionnel, le catalyseur de polymérisation et de 20 à 50 % en poids du monomère capable de réticuler le polymère caoutchouteux.

Dans le cadre de l'invention, ce monomère réticulant est avantageusement une dioléfine conjuguée, notamment le butadiène.

5 L'introduction du monomère s'effectue en continu pendant une période comprise entre une demi-heure et deux heures. Après cette période, on introduit en continu le reste du monomère capable de réticuler le polymère caoutchouteux, pendant une période de quatre à dix heures, et on poursuit la polymérisation en suspension jusqu'à polymérisation complète.

Exemple 1

On a mis en suspension dans un réacteur 1 545 g de billes d'un copolymère styrène-acrylonitrile (73 % styrène - 27 % acrylonitrile) dans 2 592 g d'eau contenant 22,3 g d'hydroxyapatite comme agent de suspension et 5,79 g de 2-éthylhexylsulfate de sodium comme agent tensio-actif.

On a enlevé l'oxygène présent dans le réacteur par dégazage à la vapeur. On a ensuite chauffé la suspension à une température de 120°C. Avant d'introduire le monomère acrylique, on a injecté 0,52 g de NaNO₂, à 120°C, comme inhibiteur de polymérisation du monomère acrylique.

20 Ensuite, on a introduit de l'acrylate de 2-éthylhexyle contenant déjà 100 ppm de MEHQ comme inhibiteur de polymérisation, à raison de 130,7 ml/h pendant quatre heures, à 120°C. La quantité de NaNO₂ qui a été introduite représente 1 100 ppm, basée sur les monomères acryliques.

Après cette période de quatre heures, on a laissé refroidir 25 la suspension jusqu'à une température de 90°C.

Lorsque la température a atteint 100°C au cours de cette période de refroidissement, on a ajouté 2,2 g de persulfate de potassium comme agent de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation et on a vérifié qu'il ne restait plus de NaNO₂ dans le milieu.

30 On a alors mesuré la quantité d'acrylate de 2-éthylhexyle présent dans le milieu sous forme de monomère en analysant les produits volatils. On a déterminé qu'il y avait 22,63 % d'acrylate de 2-éthylhexyle alors que la valeur théorique était de 23,08 %.

A titre de comparaison, on a répété le même essai, mais 35 sans ajouter le NaNO₂ ni l'agent de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation. Lorsque l'on a déterminé la quantité d'acrylate de 2-éthylhexyle présent sous forme de monomère, on a trouvé 16,09 %, ce qui montre qu'une partie considérable des monomères avait déjà polymérisé.

Exemple 2

40 On a répété le mode opératoire décrit à l'exemple 1, mais

en utilisant différentes proportions d'agent inhibiteur de polymérisation et différents agents de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation.

5	Essai	MEHQ (ppm)	Inhibiteur		Agent de décomposition		Monomère d'acrylate de 2-éthylhexyle présent %	théorique %
			type	poids (g)	type	poids (g)		
10	1	100	NaNO ₂	1,04	K ₂ S ₂ O ₈	4,4	21,14	23,08
	2	100	NaNO ₂	0,52	H ₂ NSO ₃ H	2,6	21,5	23,08
	3	25	NaNO ₂	1,56	H ₂ NSO ₃ H	2,6	21,7	23,08
	4	100	NaNO ₂	0,52	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	3,7	21,8	23,08

15

Dans l'essai 4, le (NH₄)₂S₂O₈ a été introduit à une température de 105°C.

Cet exemple montre que la polymérisation des monomères acryliques peut être évitée durant la période d'absorption, en utilisant le système inhibiteur et agent de décomposition de l'inhibiteur suivant l'invention.

Exemple 3

On a mis en suspension dans un réacteur 58 000 g de billes d'un copolymère styrène-acrylonitrile (73 % styrène - 27 % acrylonitrile) dans 94 300 g d'eau contenant 837,5 g d'hydroxyapatite comme agent de suspension et 215,4 g de 2-éthylhexylsulfate sodique comme agent tensio-actif.

On a éliminé l'oxygène présent dans le réacteur par dégazage à la vapeur. On a ensuite chauffé la suspension à 120°C.

Avant d'introduire les monomères acryliques, on a injecté dans la suspension 9,4 g de NaNO₂ à la température de 120°C.

Ensuite, on a introduit en continu l'acrylate de 2-éthylhexyle contenant déjà 100 ppm de MEHQ comme inhibiteur de polymérisation, à raison de 4 905 ml/h pendant quatre heures. La quantité de NaNO₂ qui a été introduite représente 550 ppm, basée sur les monomères acryliques.

Après cette période de quatre heures, on a laissé refroidir la suspension jusqu'à une température de 90°C. Lorsque la température a atteint 105°C au cours de ce refroidissement, on a injecté 48,8 g de persulfate d'ammonium comme agent destructeur de l'inhibiteur de polymérisation.

Après cette étape d'absorption, on a introduit simultanément

ment dans la suspension, à une température de 90°C, 99,4 g de perbenzoate tert-butylque comme catalyseur et du butadiène à raison de 3 000 ml/h pendant une heure.

Ensuite, on a chauffé la suspension à 102°C et on a introduit à ce moment le reste de butadiène à raison de 1 126 ml/h pendant huit heures.

On a chauffé ensuite la suspension à 130°C et on a maintenu cette température pendant deux heures. Finalement, on a chauffé la suspension à 135°C et on a maintenu cette température pendant deux heures.

Lorsque la polymérisation a été complète, on a lavé puis on a centrifugé et on a séché les billes de copolymère. On a ensuite extrudé le copolymère styrène-acrylonitrile-acrylate d'éthylhexyle-butadiène, en présence de 0,15 % en poids, basé sur le poids de copolymère, de 2,6 di-tert-butyl-4-méthylphénol comme antioxydant.

Avant l'étape de polymérisation proprement dite, on a mesuré la teneur en acrylate de 2-éthylhexyle présent sous forme de monomère. On a trouvé 22,02 % contre 23,08 % qui est la valeur théorique.

Les propriétés de la résine obtenue sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

20

Tableau 1

Indice d'écoulement	: 0,88 g/10 minutes (à 10 kg)
Température Vicat	: 103°C
Résistance au choc : Izod	: 43,6 kg.cm/cm
25 par chute de poids	: 138,2 kg.cm
Résistance à la traction	: 322 kg/cm ²
Module de traction	: 15 820 kg/cm ²
Elongation	: 75 %
Pliages	: 52
30 Quantité de produit d'addition Diels-Adler	: 1,98 %.

Exemple 4

On a mis en suspension 103 kg de billes d'un copolymère styrène-acrylonitrile (73 % styrène - 27 % acrylonitrile) dans 173 kg d'eau contenant 1 518 g d'hydroxyapatite comme agent de suspension et 383 g de 2-éthylhexylsulfate sodique comme agent tensio-actif.

On a éliminé l'oxygène présent dans le réacteur par dégazage à la vapeur. On a ensuite chauffé la suspension à 120°C. On a ajouté dans cette suspension 4,32 g de NaNO₂ comme agent inhibiteur de polymérisation de monomères acryliques.

Après cette addition, on introduit en continu l'acrylate de 2-éthylhexyle contenant déjà 100 ppm de MEHQ comme inhibiteur de polymérisation, à raison de 7 728 g/h pendant quatre heures. La quantité de NaNO_2 qui a été introduite représente 140 ppm, basé sur les monomères acryliques. Pendant cette période de quatre heures, le monomère acrylique a été absorbé par le copolymère styrène-acrylonitrile.

Après cette période de quatre heures, on a laissé refroidir la suspension jusqu'à une température de 90°C. Lorsque la température a atteint 105°C au cours de ce refroidissement, on a ajouté 242 g de persulfate d'ammonium, comme agent de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation.

Après cette étape, on a introduit simultanément dans la suspension, à une température de 90°C, 88,3 g de perbenzoate tert-butylique comme catalyseur et du butadiène à raison de 3 312 g/h pendant une heure.

Après cette période, on a chauffé la suspension à 102°C et on a introduit à ce moment le reste du butadiène à raison de 1 242 g/h pendant huit heures. Lorsque cette addition a été terminée, on a maintenu la suspension à cette température pendant deux heures.

On a chauffé ensuite la suspension à 130°C et on a maintenu cette température pendant deux heures. Finalement, on a chauffé la suspension à 135°C et on a maintenu cette température pendant deux heures.

Lorsque la polymérisation a été terminée, on a lavé, on a centrifugé et on a séché les billes de copolymère. On a alors extrudé le copolymère styrène-acrylonitrile-acrylate d'éthylhexyle-butadiène, en présence de 0,15 % en poids, basé sur le copolymère, de 2,6 di-tert-butyl-4-méthylphénol comme antioxydant.

Avant l'étape de polymérisation, on a mesuré la teneur en acrylate de 2-éthylhexyle présent sous forme de monomère. On a trouvé 22,7 % contre 23,08 % qui est la valeur théorique.

Les propriétés de la résine obtenue sont indiquées dans le tableau 2 ci-après.

A titre de comparaison, on a répété le mode opératoire décrit ci-dessus, mais sans introduction d'inhibiteur de polymérisation et d'agent de décomposition de l'inhibiteur.

Au cours de cet essai, avant début de la polymérisation, on a mesuré la teneur en acrylate de 2-éthylhexyle présent sous forme de monomère et on a trouvé 9,4 % contre 23,08 % qui est la valeur théorique. On a cependant poursuivi la polymérisation comme ci-dessus et les propriétés de la résine obtenue sont également indiquées dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

	Résine de l'exemple 4	Résine de comparaison
5 Indice d'écoulement (g/10 mn à 10 kg)	10,2	7,5
Température Vicat (°C)	103,3	105,3
Résistance au choc Izod (kg.cm/cm)	29,0	11,9
Résistance au choc par chute de poids (kg.cm)	115,2	50,6
Résistance à la traction (kg/cm ²)	273	332,5
10 Module de traction (kg/cm ²)	16 940	16 520
Elongation (%)	22	9
Pliages	43	17

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

- 1.- Procédé de préparation de résines styréniques renforcées par du caoutchouc avec formation *in situ* du copolymère caoutchouteux, par polymérisation en suspension, caractérisé par le fait qu'il consiste à :
- 5 a) introduire dans une suspension de billes de résine styrénique, sous une atmosphère exempte d'oxygène, un inhibiteur de polymérisation pour le monomère acrylique, cet inhibiteur dégageant facilement des oxydes d'azote,
- 10 b) introduire un monomère acrylique dans cette suspension,
- c) effectuer l'absorption de ce monomère acrylique par la résine styrénique, à une température de l'ordre de 110° à 130°C, pendant une période de temps suffisante afin d'obtenir une distribution homogène du monomère dans la résine styrénique,
- 15 d) refroidir cette suspension à une température de l'ordre de 80° à 100°C,
- e) introduire dans cette suspension, pendant la période de refroidissement, un agent de décomposition de cet inhibiteur de polymérisation,
- 20 f) introduire dans cette suspension, après la période de refroidissement, un catalyseur de polymérisation à radicaux libres, en même temps que 20 à 50 % de la quantité totale de monomère agissant comme agent de réticulation du polymère caoutchouteux, cette introduction s'effectuant en une période de temps de l'ordre de une demi-heure à deux heures,
- 25 g) introduire dans cette suspension le reste de monomère de réticulation, cette introduction s'effectuant en une période de temps de l'ordre de quatre à dix heures, et
- h) poursuivre la polymérisation en suspension.
- 25 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'inhibiteur de polymérisation pour le monomère acrylique est l'hydroxylamine, le NO ou un nitrite alcalin, notamment le nitrite sodique.
- 30 3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'inhibiteur de polymérisation est utilisé en une quantité correspondant à environ 100 à 1 500 ppm, basée sur le poids de monomère acrylique dans la suspension.
- 35 4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le monomère acrylique est utilisé en une quantité de 20 à 40 % en poids, basé sur le poids de résine styrénique, et est un ester alkylique d'acide acrylique, notamment l'acrylate de 2-éthylhexyle.
- 5.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de décomposition de l'inhibiteur de polymérisation est un composé soluble dans l'eau, est générateur de radicaux libres et se décompose

thermiquement à des températures de l'ordre de 90 à 110°C.

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisé par le fait que l'agent de décomposition est un peroxyde, un persulfate, l'acide aminosulfonique, un oxydant fort ou un composé réagissant quantitativement avec un nitrite alcalin.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 5 ou 6, caractérisé par le fait qu'on utilise l'agent de décomposition en une quantité de l'ordre de 500 à 800 ppm, basé sur le poids d'eau présente dans la suspension.

10 8.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le monomère de réticulation du copolymère caoutchouteux est une dioléfine conjuguée, notamment le butadiène.

15 9.- Résines styréniques renforcées par du caoutchouc, telles qu'obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.