

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 551 446**

②1 N° d'enregistrement national : **83 13997**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 08 F 265/06; C 08 L 27/06, 67/00, 69/00;  
C 08 L 77/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 31 août 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOP1 « Brevets » n° 10 du 8 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-  
TIONALE ELF AQUITAINE.* — FR et M & T CHEMICALS,  
INC. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Gilles Meunier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marc Boillot, société nationale Elf Aqui-  
taine.

⑤4 Compositions de résines ayant une résistance améliorée au choc renfermant un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé, et éventuellement d'autres additifs, et copolymère greffé correspondant, à caractère d'additif choc.

⑤7 Compositions de résines renfermant un polymère thermo-  
plastique, notamment PVC ou un copolymère à teneur majori-  
taire en chlorure de vinyle, un additif choc du type copolymère  
greffé, et éventuellement d'autres additifs.

Le copolymère greffé additif choc est constitué par un tronc  
consistant en un copolymère statistique de butadiène ou d'iso-  
oprène, d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> et éventuellement  
d'un agent réticulant polyfonctionnel, sur lequel sont greffées  
des chaînes d'un copolymère statistique d'un méthacrylate d'un  
alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>n</sub>, notamment méthacrylate de méthyle, et  
d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, notamment acrylate  
d'éthyle. Le tronc du copolymère greffé additif choc renferme  
en poids 0,5 à 35 % de butadiène ou d'isoprène et au plus  
10 % molaire de l'agent réticulant, tandis que les chaînes  
greffées dudit copolymère greffé renferment 5 à 50 % molaire  
de l'acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> et que le rapport pondéral  
chaînes greffées/tronc peut aller de 10 à 200 %.

Les compositions de résines produites sont utilisables dans  
les applications pour lesquelles on recherche une résistance au  
choc améliorée à température ambiante, à froid ou encore  
après vieillissement.

FR 2 551 446 - A1

D

L'invention concerne des compositions de résines ayant une résistance améliorée au choc, lesdites compositions renfermant un polymère thermoplastique, notamment PVC ou copolymères à teneur majoritaire en chlorure de vinyle, un additif choc du type copolymère greffé, et éventuellement d'autres additifs.

Certaines résines synthétiques et notamment les résines à base de PVC ou de copolymères à teneur majoritaire en chlorure de vinyle, qui sont très largement utilisées en raison de leur faible prix et de leurs bonnes propriétés physiques et chimiques, présentent de faibles résistances au choc à température ambiante, à froid, ou encore après vieillissement. On a proposé de pallier ces défauts en incorporant à ces résines des produits, appelés additifs chocs, qui sont des polymères possédant un certain caractère élastomérique. Parmi ces additifs figurent notamment des polyacrylates modifiés ou non ou encore des copolymères statistiques ou greffés à base de butadiène. En particulier, dans le brevet américain N°3.264.373, on décrit un additif choc pour résines à base de polymères renfermant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé, qui consiste en un copolymère greffé de méthacrylate de méthyle sur un tronc formé d'un copolymère constitué, en poids, de 1 à 20 % de butadiène et de 99 à 80 % d'un acrylate d'un alcoyle en  $C_2$  à  $C_{12}$ , ledit copolymère greffé ayant une teneur en méthacrylate de méthyle greffé allant de 10 à 185 %, et de préférence de 20 à 50 %, en poids du copolymère tronc. Incorporé à la résine de polymère de chlorure de vinyle, à raison de 0,5 à 50 parties en poids pour cent parties de résine, un tel additif permet d'augmenter substantiellement la résistance au choc de la résine sans pratiquement réduire sa température de distorsion thermique.

On a maintenant trouvé qu'en remplaçant, dans un tel additif, les chaînes greffées de polyméthacrylate par des chaînes greffées d'un copolymère statistique d'un méthacrylate d'alcoyle et d'un acrylate d'alcoyle dans un rapport molaire spécifique, on obtenait un additif choc ayant une efficacité améliorée. On a également trouvé que l'on pouvait

renforcer cette efficacité améliorée en substituant au copolymère tronc un copolymère similaire réticulé par une faible quantité d'un agent réticulant polyfonctionnel.

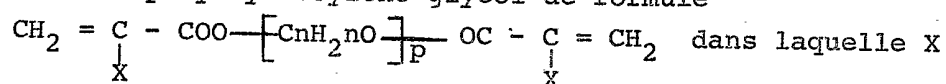
L'additif choc utilisé suivant l'invention permet  
5 donc d'obtenir des compositions de résines synthétiques, qui possèdent des propriétés améliorées de résistance au choc à température ambiante, à froid, ou encore après vieillissement par rapport à celles présentées par les compositions de résines synthétiques comparables incluant l'additif choc  
10 décrit dans le brevet américain précité.

L'invention a donc pour objet des compositions de résines synthétiques ayant une résistance améliorée au choc, qui renferment un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé utilisé en quantité pondérale allant  
15 de 0,5 à 50 parties pour 100 parties du polymère thermoplastique et constitué par un tronc, consistant en un copolymère statistique d'un diène conjugué choisi parmi le butadiène et l'isoprène et d'un acrylate d'un alcoyle en  $C_2$  à  $C_{12}$  à teneur en diène conjugué polymérisé allant de 0,5 à 35 % en poids,  
20 sur lequel sont greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère renfermant un méthacrylate d'alcoyle polymérisé, et éventuellement d'autres additifs, et qui se caractérisent en ce que les chaînes greffées du copolymère greffé additif choc consistent en un  
25 copolymère statistique d'un méthacrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_4$  et d'un acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$  renfermant une proportion molaire d'acrylate de l'alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$  allant de 5 à 50 %.

Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention  
30 le tronc du copolymère greffé additif choc consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate de l'alcoyle en  $C_2$  à  $C_{12}$  et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements insaturés  $CH_2 = C <$  ,  
ledit copolymère renfermant 0,5 à 35 % en poids du diène  
35 polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10 %, et de préférence de 0,05 à 7 %.

Ledit agent réticulant polyfonctionnel peut être

notamment choisi parmi les dérivés possédant deux ou plusieurs doubles liaisons vinyliques ou allyliques tels que divinylbenzènes, triallylcyanurate, diallylphtalate, diallylitaconate, triallylisocyanurate, triacrylate ou triméthacrylate de triméthylol propane, acrylate ou méthacrylate d'allyle, diacrylate ou diméthacrylate d'alcoylène glycol ayant 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène et notamment diacrylate ou diméthacrylate d'éthylène glycol, diacrylate ou diméthacrylate de butane diol-1,4, diacrylate ou diméthacrylate d'hexane diol-1,6, ou encore diacrylate ou diméthacrylate de polyoxyalcoylène glycol de formule



représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et p est un nombre entier allant de 2 à 20 et notamment diacrylate ou diméthacrylate de polyoxyéthylène glycol pour lequel le radical polyoxyéthylène a une masse moléculaire d'environ 400 (formule précitée avec n = 2 et p = 9).

Comme indiqué plus haut, l'acrylate d'alcoyle, qui est polymérisé avec le butadiène ou l'isoprène et éventuellement l'agent réticulant polyfonctionnel pour constituer le tronc du copolymère greffé additif choc est un acrylate d'un alcoyle en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, ledit radical alcoyle étant de préférence exempt de ramification sur le carbone lié au groupe acryloxy. Des exemples d'acrylates appropriés pour la formation du copolymère tronc sont tels qu'acrylate d'éthyle, acrylate de n-propyle, acrylate de n-butyle, acrylate d'amyle, acrylate de méthyl-2butyle, acrylate de méthyl-3butyle, acrylate de n-hexyle, acrylate de n-octyle, acrylate de n-décyle, acrylate d'éthyle-2 hexyle.

La teneur préférée en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère réticulé ou non formant le tronc du copolymère greffé additif choc représente 1 à 25 % en poids du copolymère tronc.

Dans l'additif choc suivant l'invention, les chaînes greffées sur le tronc consistent en un copolymère statistique d'un méthacrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>. Comme méthacrylate on peut utiliser

notamment le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, et tout particulièrement le méthacrylate de méthyle. A titre d'acrylate d'un  
5 alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$  conviennent par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de n-hexyle, l'acrylate de méthyl-2 butyle, l'acrylate de méthyl-3 butyle, l'acrylate de n-octyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, la préférence  
10 étant toutefois donnée à ceux desdits acrylates pour lequel le reste alcoyle est en  $C_1$  à  $C_4$ .

Dans le copolymère statistique de méthacrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_4$  et d'acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$ , constituant les chaînes greffées du copolymère greffé  
15 additif choc, la proportion molaire dudit acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$  représente de préférence de 10 à 30 %.

Avantageusement la proportion des chaînes greffées dans le copolymère greffé constituant l'additif choc prend des valeurs allant de 10 à 60 % du poids du tronc dudit  
20 copolymère greffé.

Pour rendre compte de la masse moléculaire de l'additif choc, on peut définir une viscosité à l'état fondu qui varie dans le même sens. Ladite viscosité à l'état fondu peut se situer dans une gamme assez large sous réserve d'avoir  
25 une valeur suffisante pour éviter une migration de l'additif choc au cours des opérations de mise en oeuvre de la composition de résine incluant ledit additif. Comme grandeur représentative de cette viscosité à l'état fondu, on convient de prendre la valeur du couple résistant d'un rhéomètre  
30 Brabender renfermant 50 g d'additif choc et opérant à la température de 200°C avec une vitesse de rotation de ses rotors égale à 40 r.p.m. , la détermination du couple étant effectuée après 20 minutes de maintien à 200°C. Des valeurs appropriées de viscosité à l'état fondu pour l'additif choc  
35 correspondent à des valeurs du couple précité comprises entre 6 et 40 N.m . Dans le cas de compositions de résines pour lesquelles le polymère thermoplastique est un polymère renfermant au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé,

des valeurs préférées de viscosité à l'état fondu pour l'additif choc correspondent à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.

L'additif choc peut être préparé par toute méthode  
5 permettant de produire un copolymère greffé ayant un tronc et des chaînes greffées telles que définies précédemment. Il est toutefois préférable de préparer le tronc du copolymère greffé et également de réaliser l'opération de greffage en faisant appel à des techniques de polymérisation en émulsion.

10 Dans ce cas on peut utiliser le mode opératoire suivant. Dans une première étape, on forme une émulsion renfermant, par partie en poids de monomère à polymériser, 1 à 10 parties d'eau, 0,001 à 0,03 partie d'un agent émulsifiant, et les monomères à polymériser pour constituer le  
15 tronc du copolymère greffé additif choc, à savoir butadiène ou isoprène, acrylate d'un alcoyle en  $C_2$  à  $C_{12}$  et le cas échéant agent réticulant polyfonctionnel, en proportions correspondant à celles que l'on désire obtenir dans le copolymère tronc, puis on ajoute 0,001 à 0,05 partie d'un cata-  
20 lyseur générateur de radicaux libres, et maintient le milieu réactionnel ainsi formé à une température comprise par exemple entre la température ambiante et  $90^\circ C$ , et sous agitation, pendant une durée suffisante pour obtenir une conversion pratiquement complète des monomères. Dans une deuxième  
25 étape, on procède au greffage d'un mélange d'un méthacrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_4$  et d'un acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$  sur le copolymère tronc obtenu au cours de la première étape. Pour ce faire on ajoute une quantité appropriée dudit mélange de méthacrylate et d'acrylate au milieu réactionnel  
30 issu de la première étape, pour obtenir un copolymère greffé renfermant la teneur désirée en chaînes greffées et la quantité molaire voulue d'acrylate dans lesdites chaînes, ainsi que, le cas échéant, des quantités additionnelles d'agent émulsifiant et d'un catalyseur radicalaire comprises également dans les  
35 intervalles définis plus haut, et l'on maintient le milieu ainsi formé à une température comprise dans la gamme précitée, et sous agitation, jusqu'à obtenir une conversion pratiquement complète des monomères de greffage.

A titre d'agent émulsifiant on peut utiliser l'un quelconque des agents tensio-actifs connus qu'ils soient anioniques, non ioniques ou même cationiques. En particulier on peut choisir l'agent émulsifiant parmi les tensio-actifs anioniques tels que sels de sodium ou de potassium d'acides gras, notamment laurate de sodium, stéarate de sodium, palmitate de sodium, oléate de sodium, sulfates mixtes de sodium ou de potassium et d'alcools gras notamment laurylsulfate de sodium, sels de sodium ou de potassium d'esters sulfosucciniques, sels de sodium ou de potassium des acides alkylarylsulfoniques, notamment dodécylbenzène sulfonate de sodium, didodécylnaphtalène sulfonate de sodium, et sels de sodium ou de potassium de monosulfonate de monoglycérides gras, ou encore parmi les tensio-actifs non ioniques tels que produits de réaction de l'oxyde d'éthylène et d'alcoylphénol ou d'alcools aliphatiques, alcoyl phénols, alcools aliphatiques. On peut encore utiliser des mélanges de tels agents tensio-actifs si besoin est.

Les catalyseurs susceptibles d'être employés tant dans la première que dans la seconde étape précitées de polymérisation en émulsion sont des composés donnant naissance à des radicaux libres dans les conditions de température choisies pour la polymérisation. Ces composés peuvent être notamment des composés peroxydés comme l'eau oxygénée, les persulfates des métaux alcalins et notamment le persulfate de sodium ou de potassium, le persulfate d'ammonium, les percarbonates, les peracétates, les perborates, les peroxydes tels que peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauroyle, les hydroperoxydes tel que l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de paramenthane, l'hydroperoxyde de tertiobutyle. On utilise toutefois de préférence des système catalytiques de type Redox formés par l'association d'un composé peroxydé, par exemple tel que précité, avec un agent réducteur, notamment sulfite de métal alcalin, bisulfite de métal alcalin, sulfoxylate de métal alcalin, acide ascorbique, glucose, et en particulier ceux desdits systèmes catalytiques qui sont hydrosolubles, par exemple persulfate de potassium/métabisulfite de sodium ou encore hydroperoxyde de tertio-butyle/

métabisulfite de sodium.

On peut encore ajouter au milieu de polymérisation de l'une et/ou l'autre des étapes, des composés limiteurs de chaînes, et notamment des mercaptans tels que tertio-dodécyl-  
5 mercaptan, isobutylmercaptan, n-dodécylmercaptan, dans le but de contrôler la masse moléculaire du tronc et/ou des chaînes greffées du copolymère greffé, ou encore des composés tels que des phosphates en vue de contrôler la force ionique du milieu de polymérisation.

10 Le milieu réactionnel obtenu à l'issue de la seconde étape de polymérisation en émulsion, qui est constitué d'une émulsion aqueuse du copolymère greffé produit, est ensuite traité pour en séparer le copolymère greffé. Pour ce faire, on peut par exemple soumettre l'émulsion à un traitement de  
15 coagulation par mise en contact avec une solution salée acidifiée par de l'acide sulfurique concentré, puis séparer par filtration le produit solide résultant de la coagulation, ledit produit solide étant ensuite lavé et séché pour donner une poudre du copolymère greffé. On peut encore récupérer le  
20 copolymère greffé contenu dans l'émulsion en faisant appel à une technique de séchage par pulvérisation.

Le copolymère greffé résultant se présente sous la forme d'une poudre, dont la granulométrie peut aller de quelques microns, par exemple 1 à 5 microns, jusqu'à 200 à  
25 300 microns, ladite granulométrie dépendant de la technique utilisée pour séparer le copolymère greffé du milieu de polymérisation en émulsion.

Les compositions de résines suivant l'invention peuvent être préparées par toute méthode permettant de  
30 réaliser un mélange homogène renfermant un polymère thermoplastique, l'additif choc et éventuellement d'autres additifs. On peut par exemple mélanger à sec les ingrédients constituant la composition de résine, puis extruder le mélange résultant. Lorsque le polymère thermoplastique est obtenu  
35 par polymérisation en émulsion, il peut être commode de mélanger l'émulsion du copolymère greffé à l'émulsion du polymère thermoplastique et de traiter l'émulsion résultante pour en séparer le produit solide qu'elle renferme comme décrit

plus haut à propos de la séparation du copolymère greffé.

Le polymère thermoplastique, qui forme l'un des éléments constitutifs des compositions de résines suivant l'invention peut consister en un ou plusieurs polymères du type des polycondensats, notamment polyesters tel que polybutylène téréphtalate, polycarbonates, polyamides ou encore du type des polymères d'addition comme par exemple, polyméthacrylate et notamment polyméthylméthacrylate. En particulier le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polymères d'addition choisis dans le groupe formé par les homopolymères du chlorure de vinyle qui peuvent être éventuellement surchlorés et les copolymères qui résultent de la copolymérisation du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs comonomères éthyléniquement insaturés et qui renferment au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé. A titre de comonomères pour la préparation de tels copolymères conviennent notamment les halogénures de vinylidène comme le chlorure ou le fluorure de vinylidène, les carboxylates de vinyle comme l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, les acides acrylique et méthacrylique ainsi que les nitriles, amides et esters d'alcoyle qui en dérivent, notamment acrylonitrile, acrylamide, méthacrylamide, méthacrylate de méthyle, acrylate de méthyle, acrylate de butyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'éthyl-2 hexyle, les dérivés vinylaromatiques tels que styrène, vinylnaphtalène, les oléfines telles que bicyclo[2.2.1] hept-2-ène, bicyclo[2.2.1] hepta-2,5 diène, éthylène, propène, butène-1.

Les additifs, autres que l'additif choc, qui peuvent être éventuellement présents dans les compositions de résines suivant l'invention, sont notamment tels que pigments, colorants, plastifiants, antioxydants, stabilisants à la chaleur, additifs facilitant la mise en oeuvre, lubrifiants.

La teneur préférée en additif choc des compositions de résines définies précédemment représente 1 à 30 % en poids du polymère thermoplastique. Des teneurs en additifs choc allant de 2 à 10 % en poids du polymère thermoplastique sont tout particulièrement appropriées, lorsque ledit polymère est choisi dans le groupe formé par les polymères du chlorure de vinyle et les copolymères du chlorure de vinyle avec un

comonomère tels que définis plus haut. Les compositions de résines obtenues dans ce dernier cas sont appropriées pour la fabrication des éléments de revêtement de façades du type vêtements.

5 L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1 :

a)- Synthèse d'un copolymère greffé additif choc suivant l'invention :

On opérerait dans un réacteur équipé d'un dispositif  
10 d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température.

1)- Préparation du copolymère tronc :

Dans le réacteur maintenu à température ambiante et sous agitation, on introduisait, après qu'ils aient subi  
15 un dégazage à l'azote, 1180 g d'eau déminéralisée et 3,43 g de phosphate disodique, puis on dissolvait dans ce milieu 28,7 g de laurylsulfate de sodium à titre d'agent émulsifiant. On amenait alors la température du contenu du réacteur à la valeur 57°C et, tout en maintenant cette température, on  
20 ajoutait alors simultanément audit contenu 628 g d'acrylate de butyle et 64,8 g de butadiène. La température du réacteur étant toujours maintenue à 57°C, on ajoutait ensuite au milieu réactionnel 0,85 g de tertio-dodécylmercaptan dilué dans 8 ml d'eau, comme limiteur de chaînes, et 0,58 g de  
25 métabisulfite de sodium dans 19 ml d'eau et 0,91 g de persulfate de potassium dans 32 ml d'eau, à titre de système catalytique. On maintenait ensuite le contenu du réacteur à 57°C pendant 3 heures, puis à 80°C pendant une heure, après quoi le réacteur était refroidi à 57°C. On obtenait avec une  
30 conversion de 99 % un copolymère butadiène/acrylate de butyle se présentant sous la forme d'un latex et renfermant, en poids, 9,3 % de butadiène polymérisé.

2)- Greffage du mélange méthacrylate/acrylate sur le copolymère tronc :

35 Au contenu du réacteur refroidi à 57°C à l'issue de la préparation du copolymère tronc, on ajoutait, sous agitation, 233,1 g de méthacrylate de méthyle et 58,3 g d'acrylate d'éthyle puis 0,65 g de tertiododécylmercaptan.

Dans le milieu réactionnel ainsi formé, on dissolvait alors 0,13 g de métabisulfite de sodium dans 13,5 ml d'eau et 0,32 g de persulfate de potassium dans 13,5 ml d'eau. Le contenu du réacteur était maintenu à 57°C pendant 1,5 heure, puis sa température était amenée à 80°C et on ajoutait audit contenu 0,52 g d'hydroperoxyde de tertio-butyle et 0,13 g de métabisulfite de sodium dans 13,5 ml d'eau. Le milieu réactionnel était alors maintenu à 80°C pendant une heure. Au bout de cette durée, le contenu du réacteur était refroidi à température ambiante et le latex du copolymère greffé produit, dont le diamètre moyen de particule était de 0,15  $\mu$ m, était coagulé dans une solution salée, acidifiée par de l'acide sulfurique concentré. Le produit coagulé était alors filtré, lavé puis séché pour donner une poudre constituant le copolymère greffé additif choc.

La conversion du mélange de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle au cours du greffage était d'environ 98,5 %. Le copolymère greffé renfermait une proportion de chaînes greffées de copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle représentant 42 % du poids du copolymère tronc et possédait une viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur égale à 13,6 N.m du couple du rhéomètre Brabender opérant dans les conditions définies précédemment. La proportion molaire d'acrylate d'éthyle polymérisé dans les chaînes greffées était égale à 20 %.

b)- Synthèse d'un copolymère greffé additif choc témoin :

Dans des conditions similaires à celles décrites au paragraphe a) du présent exemple, on synthétisait un copolymère greffé témoin formé de chaînes de polyméthylméthacrylate greffées sur un copolymère tronc butadiène/acrylate de butyle.

Pour ce faire on employait seulement, dans la phase de greffage décrite plus haut, 291 g de méthacrylate de méthyle au lieu du mélange de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle, les autres conditions opératoires restant les mêmes.

On obtenait, avec une conversion du méthacrylate de méthyle égale à 99 %, un copolymère greffé renfermant une

proportion de polyméthylméthacrylate greffé représentant 42 % en poids du copolymère tronc, ledit copolymère tronc renfermant 9,2 % en poids de butadiène polymérisé. Ledit copolymère greffé possédait une viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur égale à 15,6 N.m du couple du rhéomètre Brabender.

c)- Préparation et caractéristiques des compositions de résines :

On décrit ci-après la préparation d'une composition de résine à base de PVC utilisable pour produire des éléments de revêtement extérieurs de façade et donne les caractéristiques de résistance au choc d'éprouvettes façonnées à partir de cette composition de résine.

Dans un mélangeur du type PAPANMEIR on introduisait, comptées en poids, 5 parties de l'additif choc préparé comme décrit dans le paragraphe a (additif 1.a) ou dans le paragraphe b (additif témoin 1.b) du présent exemple, 100 parties de PVC ayant un K-Wert égal à 67, 0,3 partie d'un additif facilitant la transformation consistant en un polymère acrylique (PARALOID K 175 commercialisé par ROHM & HAAS), 2 parties de stéarate de calcium, 1 partie d'une cire de polyéthylène ayant un point de fusion de 74°C, 1,5 parties d'un stabilisant à base de thioglycolate d'étain, et 12 parties de TiO<sub>2</sub>.

A partir de la composition ainsi obtenue, on réalisait des éprouvettes pour effectuer les essais suivants de détermination des caractéristiques de résistance au choc.

- Essai de choc-traction (norme ASTM D 1822-68) :

On détermine l'énergie qui est nécessaire pour la rupture d'une éprouvette normalisée sous l'action d'un choc entraînant une traction de l'éprouvette.

- Essai IZOD de flexion par choc (norme ASTM D 256-73) :

On détermine l'énergie absorbée pour la rupture d'une éprouvette entaillée, encastree à une extrémité, sous l'action d'un choc entraînant une flexion de l'éprouvette.

- Essai de résistance au choc à basse température :

Dans cet essai on fait appel à une méthode dérivée de celle définie dans la norme ASTM D 3029-72 et l'on mesure l'énergie absorbée par la rupture d'une éprouvette en forme de plaque, disposée horizontalement et maintenue à basse température,

sous l'action d'un choc appliqué par une masselotte de 5,1 kg se terminant par un cylindre ayant un diamètre de 12,7 mm et présentant une extrémité arrondie, ladite masselotte tombant en chute libre d'une hauteur de 70 centimètres. Pour préparer les éprouvettes pour les essais de choc-traction et de choc IZOD, la composition de résine résultant du mélange des ingrédients précités était calendrée à 165°C pendant 7 minutes sur une calendreuse du type SCHWABENTHAN, puis moulée à 190°C sur une presse DERRAGON, pendant 5 minutes sous une pression de 200 bars, sous la forme de plaques, le refroidissement desdites plaques ayant lieu sous presse. Les éprouvettes étaient obtenues à l'aide d'un emporte-pièce pour les essais de choc-traction et au moyen d'une scie circulaire puis d'une entailleuse pour les essais de choc IZOD. L'épaisseur des éprouvettes, dont la forme était celle prescrite par les normes précitées, était de 1 mm pour l'essai de choc-traction et de 3 mm pour l'essai de choc IZOD.

Pour préparer les éprouvettes pour l'essai de résistance au choc à basse température, la composition de résine définie plus haut était malaxée dans une extrudeuse double vis du type KRAUSS-MAFFEI KMD 25, puis moulée dans une presse opérant à 190°C et sous 200 bars sous la forme de plaques ayant une longueur et une largeur de 60 mm et une épaisseur égale à 1 mm environ.

Parmi les éprouvettes utilisées pour l'essai choc-traction, un lot desdites éprouvettes avait été préalablement soumis à un vieillissement de 850 heures sous l'action d'un rayonnement émis par une lampe à xénon dans un appareil de vieillissement accéléré du type CLIMATRON. Pour rendre compte de l'influence du vieillissement, on a défini par le terme "pourcentage de perte" une grandeur correspondant à la variation relative de l'énergie à la rupture et ayant la forme  $\frac{E - E_v}{E} \times 100$ , avec E et E<sub>v</sub> représentant respectivement les énergies à la rupture avant et après vieillissement de 850 heures au CLIMATRON.

Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I

Additif Choc	Choc-traction à 21°C		Choc IZOD avec entaille à 21°C	Choc à basse température			
	E (kJ/m <sup>2</sup> ) $\alpha$	Ev <sub>2</sub> $\alpha$ ) (kJ/m <sup>2</sup> )		% de perte	Température d'essai	Energie à la rupture (J/mm) $\beta$	Force à la rupture (daN/mm) $\gamma$
1.a (Invention)	746	522	30	14,1	-10°C	14,6	212
1.b (Témoin)	710	482	32	13	-20°C	9,9	188
					-10°C	10	189
					-20°C	7	178

$\alpha$ ) - kJ/m<sup>2</sup> = kilojoules par m<sup>2</sup> de section de l'éprouvette

$\beta$ ) - J/mm = Joules par mm d'épaisseur de la plaque éprouvette

$\gamma$ ) - da N/mm = da N par mm d'épaisseur de la plaque éprouvette

En comparant les résultats figurant au tableau I, il apparaît que le remplacement des chaînes greffées de polyméthylméthacrylate dans le copolymère greffé additif choc par des chaînes greffées d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle renfermant 20 % molaire d'acrylate d'éthyle apporte, toutes conditions égales par ailleurs, une amélioration de la résistance au choc de la composition de résine incluant l'additif choc, cette amélioration étant particulièrement sensible à basse température.

10 EXEMPLE 2 :

a)- Synthèse de copolymères greffés réticulés additifs choc suivant l'invention :

En opérant dans un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température, on effectuait trois essais de synthèse de copolymères greffés réticulés suivant l'invention, l'agent réticulant étant respectivement le méthacrylate d'allyle (essai A), le diméthacrylate d'éthylène glycol (essai B), et le diméthacrylate de polyéthylène glycol possédant une chaîne polyoxyéthylène de masse moléculaire d'environ 400 (essai C).

1)- Préparation du tronc réticulé :

Dans le réacteur maintenu à température ambiante et sous agitation, on introduisait, après qu'ils aient subi un dégazage à l'azote, 1180 g d'eau déminéralisée et 3,43 g de phosphate disodique, puis on dissolvait dans ce milieu 28,7 g de laurylsulfate de sodium à titre d'agent émulsifiant. On amenait alors la température du contenu du réacteur à 57°C et, tout en maintenant cette température, on ajoutait alors simultanément audit contenu 628 g (4,85 moles) d'acrylate de butyle, 64,8 g (1,20 moles) de butadiène et une quantité de l'agent réticulant correspondant à 0,062 mole. La température du réacteur étant toujours maintenue à 57°C, on ajoutait ensuite au milieu réactionnel 0,85 g de tertiododécylmercaptan dans 8 ml d'eau, comme limiteur de chaînes, et, à titre de système catalytique, 0,58 g de métabisulfite de sodium dans 19 ml d'eau et 0,91 g de persulfate de potassium dans 32 ml d'eau. On maintenait ensuite le contenu du réacteur à 57°C pendant 3 heures, puis à 80°C pendant une heure, après quoi

le réacteur était refroidi à 55°C.

On obtenait, avec une conversion de 99 % des monomères, un copolymère butadiène/acrylate de butyle/agent réticulant se présentant sous la forme d'un latex et renfermant, en poids, une quantité de butadiène polymérisé égale à 9,2 % (essai A), 9,2 % (essai B) et 8,9 % (essai C). La teneur molaire desdits copolymères en agent réticulant polymérisé était de 1 %.

2) - Greffage du mélange méthacrylate/acrylate sur le copolymère tronc :

Les conditions opératoires pour la mise en oeuvre du greffage étaient celles décrites dans la partie a.2 de l'exemple 1.

La conversion du mélange de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle était d'environ 99 % dans chacun des essais.

Les copolymères greffés obtenus dans les trois essais renfermaient une proportion de chaînes greffées de copolymère statistique méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle représentant respectivement 41,6 % (essai A), 41,3 % (essai B) et 40,1 % (essai C) du poids du copolymère tronc et possédaient une viscosité à l'état fondu correspondant à une valeur du couple du rhéomètre Brabender, opérant comme défini précédemment, égale respectivement à 13,2 N.m (essai A), 14,6 N.m (essai B) et 12,6 N.m (essai C). La proportion molaire d'acrylate d'éthyle polymérisé dans les chaînes greffées de chacun des copolymères greffés représentait 20 %.

b) - Préparation et caractéristiques des compositions de résines :

On préparait quatre compositions de résine à base de PVC comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, en utilisant en tant qu'additif choc un copolymère greffé pris parmi les copolymères greffés synthétisés dans les essais A, B et C précités et le copolymère greffé témoin synthétisé comme décrit dans la partie b) de l'exemple 1.

A partir de ces compositions, on formait des éprouvettes et déterminait les caractéristiques de résistance au choc de ces dernières comme indiqué dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le

tableau II .

Lesdits résultats font apparaître que si, en plus du remplacement des chaînes greffées de polyméthylméthacrylate dans le copolymère greffé additif choc par des chaînes greffées d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle renfermant 20 % molaire d'acrylate d'éthyle, on utilise un copolymère réticulé de butadiène et d'acrylate de butyle pour constituer le tronc dudit copolymère greffé, on améliore non seulement la résistance au choc à basse température de la composition de résine mais encore sa résistance au choc après vieillissement.

TABLEAU II

Provenance de l'additif choc	Choc-traction à 21°C			Choc IZOD avec entaille à 21°C	Choc a basse température		
	E (kJ/m <sup>2</sup> )	E <sub>v</sub> (kJ/m <sup>2</sup> )	% de perte		Température d'essai	Energie à la rupture (J/mm)	Force à la rupture (da N/mm)
Essai A	730	562	23	13,8	-10°C	15,9	205
					-20°C	8,6	187
Essai B	735	581	21	13,9	-10°C	15,3	203
					-20°C	8,3	185
Essai C	740	577	22	14,1	-10°C	16,3	204
					-20°C	9,3	193
Ex. 1.b (Témoïn)	710	482	32	13	-10°C	10	189
					-20°C	7	178

EXEMPLE 3 :Préparation et caractéristiques de compositions de résine renfermant l'additif choc de l'exemple 1 en concentrations variables :

5           En opérant comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, on préparait une série de compositions de résine à base de PVC renfermant l'additif choc préparé dans ledit exemple. Les quantités d'additif choc et de  $TiO_2$  variaient d'une composition à l'autre tandis que les quantités des  
10 autres ingrédients restaient celles définies dans l'exemple 1.

A partir des compositions obtenues, on formait des éprouvettes et déterminait les caractéristiques de résistance au choc de ces dernières comme indiqué dans l'exemple 1.

15 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

Ces résultats font encore apparaître, pour les diverses concentrations en additif choc et en  $TiO_2$ , une résistance au choc améliorée pour les compositions de PVC renfermant l'additif choc suivant l'invention (additif 1a)  
20 par rapport aux compositions correspondantes renfermant l'additif choc témoin (additif 1b).

TABLEAU III

Additif choc		Quantité de TiO <sub>2</sub> +)	Choc IZOD avec entaille à 21°C	Choc-traction à 21°C
Provenance	Quantité +)		J/cm d'entaille	E (kJ/m <sup>2</sup> )
Ex. 1 a	2	2	1,3	666
Ex. 1 b <sup>++)</sup>	2	2	1,1	571
Ex. 1 a	3	2	1,6	723
Ex. 1 b	3	2	1,4	686
Ex. 1 a	4	2	12,9	745
Ex. 1 b	4	2	12,1	707
Ex. 1 a	5	2	13,7	771
Ex. 1 b	5	2	13,1	739
Ex. 1 a	2	12	7,5	
Ex. 1 b	2	12	4	
Ex. 1 a	3	12	13,2	
Ex. 1 b	3	12	12,2	
Ex. 1 a	4	12	13,5	
Ex. 1 b	4	12	12,9	
Ex. 1 a	5	12	14,1	746
Ex. 1 b	5	12	13	710

+): parties en poids pour 100 parties en poids de PVC

++) : additif choc témoin

EXEMPLE 4 :

a)- Synthèse de copolymères greffés réticulés additifs choc suivant l'invention :

En opérant dans un réacteur équipé d'un dispositif  
5 d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un  
fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en tempé-  
rature, on préparait une série de copolymères greffés réticulés  
suivant l'invention par greffage d'un mélange de méthacrylate  
de méthyle et d'acrylate d'éthyle sur un copolymère tronc  
10 consistant en un copolymère butadiène/acrylate de butyle/  
agent réticulant, ledit agent réticulant étant le diméthacry-  
late de polyoxyéthylène glycol possédant une chaîne polyoxy-  
éthylène de masse moléculaire d'environ 400 (formule définie  
précédemment avec  $X = CH_3$ ,  $n = 2$  et  $p = 9$ ) utilisé dans la  
15 synthèse correspondant à l'essai C de l'exemple 2.

La préparation du copolymère tronc et la mise en  
oeuvre du greffage étaient réalisées en suivant les conditions  
opératoires définies dans la partie a) de l'exemple 2, avec  
toutefois utilisation de quantités variables de l'agent  
20 réticulant au cours de la préparation du copolymère tronc et  
emploi de 0,325 g de tertiododécylmercaptan pour la réalisa-  
tion du greffage.

La conversion des monomères au cours de chacune des  
étapes de préparation des copolymères greffés était d'environ  
25 98 %.

b)- Préparation et caractéristiques des compositions de résines :

On préparait des compositions de résine à base de  
PVC comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, en  
30 utilisant en tant qu'additif choc un copolymère pris parmi les  
copolymères greffés synthétisés comme décrit dans la partie a)  
du présent exemple et le copolymère greffé témoin synthétisé  
comme indiqué dans la partie b) de l'exemple 1.

A partir de ces compositions on formait des éprouvettes  
35 d'essai choc-traction et déterminait l'énergie à la rupture E  
en choc-traction de ces éprouvettes comme indiqué dans l'exemple  
1.

Les quantités d'agent réticulant utilisées, la compo-  
sition des copolymères greffés produits et les résultats de

l'essai choc-traction sont consignés dans le tableau IV.

Comme le mettent en évidence les résultats de l'essai choc-traction, les compositions de résines de PVC renfermant l'additif choc suivant l'invention présentent une  
5 résistance au choc améliorée par rapport à une composition de résine correspondante renfermant la même teneur en additif choc témoin, cette amélioration de la résistance au choc allant croissant avec la teneur un agent réticulant poly-  
10 mérisé dans le tronc du copolymère greffé additif choc.

TABLEAU IV

Quantité d'agent réticulant utilisée (g)	Copolymère greffé						Choc-traction à 21°C
	Tronc		Greffons		Couple au rhéomètre Brabender (N.m)	E (kJ/m <sup>2</sup> )	
	Butadiène polymérisé (% poids)	Agent réticulant polymérisé (% molaire)	Rapport pondéral greffons: tronc (%)	Teneur en acrylate d'éthyle (% molaire)			
4,9	9,28	0,15	41,8	20	15,4	738	
9,8	9,22	0,29	41,5	20	13,2	748	
16,3	9,13	0,48	41,1	20	12,6	767	
24,5	9	0,73	40,6	20	11,8	811	
0 (Témoin)	9,3	0	42	0	15,6	710	

EXEMPLE 5 :a)- Synthèse de copolymères greffés réticulés  
additifs choc suivant l'invention :

En opérant dans un réacteur équipé d'un dispositif  
5 d'agitation et muni d'une double enveloppe parcourue par un  
fluide caloporteur pour le maintien du réacteur en température,  
on effectuait trois essais de synthèse de copolymères greffés  
suivant l'invention par greffage d'un mélange de méthacrylate  
de méthyle et d'acrylate d'éthyle sur un copolymère tronc  
10 consistant en un copolymère butadiène/acrylate de butyle/  
agent réticulant, ledit agent réticulant étant choisi parmi  
les composés suivants :

- diméthacrylate de polyéthylène glycol possédant une  
chaîne polyoxyéthylène de masse moléculaire d'environ 200  
15 (formule définie précédemment avec  $X = CH_3$ ,  $n = 2$  et  $p = 5$ ),  
ce composé étant désigné en abrégé par le sigle PEG 200 DMA;
- diméthacrylate de polyéthylène glycol possédant une  
chaîne polyoxyéthylène de masse moléculaire d'environ 400  
(dans la formule  $X = CH_3$ ,  $n = 2$  et  $p = 9$ ), ce composé étant  
20 désigné ci-après par l'abréviation PEG 400 DMA ;
- diméthacrylate de polyéthylène glycol possédant une  
chaîne polyoxyéthylène de masse moléculaire d'environ 600  
(dans la formule  $X = CH_3$ ,  $n = 2$  et  $p = 14$ ).

La préparation du copolymère tronc réticulé et la  
25 mise en oeuvre du greffage étaient réalisées en suivant les  
conditions opératoires définies dans la partie a) de l'exemple  
2, avec toutefois utilisation de quantités d'agent réticulant  
propres à fournir 0,15 % molaire d'agent réticulant polymérisé  
dans le tronc et emploi de 0,325 g de tertiododécylmercaptan  
30 pour effectuer le greffage.

La conversion des monomères au cours de chacune des  
étapes de préparation des copolymères greffés était voisine  
de 98 %.

b)- Préparation et caractéristiques des compositions  
35 de résines :

On préparait des compositions de résine à base de PVC  
comme décrit dans le paragraphe c) de l'exemple 1, en utili-  
sant en tant qu'additif choc un copolymère greffé choisi

parmi les copolymères greffés synthétisés comme décrit dans la partie a) du présent exemple et le copolymère greffé témoin synthétisé comme indiqué dans la partie b) de l'exemple 1.

5 A partir de ces compositions on formait des éprouvettes d'essai en choc-traction et déterminait l'énergie à la rupture E en choc-traction de ces éprouvettes comme indiqué dans l'exemple 1.

10 Les quantités d'agent réticulant utilisées, la composition des copolymères greffés produits et les résultats de l'essai choc-traction sont rassemblés dans le tableau V.

15 Les résultats de l'essai choc-traction font ressortir que les compositions de résine de PVC renfermant les additifs chocs suivant l'invention présentent une résistance au choc améliorée par rapport à une composition de résine correspondante renfermant la même quantité d'additif choc témoin.

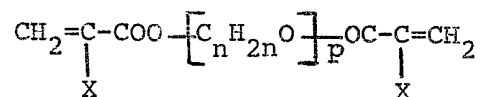
TABLEAU V

Agent réticulant		Copolymère greffé						Choc-traction à 21°C
Nature	Quantité (g)	Tronc		Greffons			Couple au rhéomètre Brabender (N.m)	E (kJ/m <sup>2</sup> )
		Butadiène poly- mérisé (% poids)	Agent réti- culant poly- mérisé (% molaire)	Rapport pondéral greffons: tronc (%)	Teneur en acrylate d'éthyle (% molaire)			
	Témoin 0	9,3	0	42	0	15,6	710	
PEG 200 DMA	3,2	9,3	0,15	41,9	20	16,6	794	
PEG 400 DMA	4,9	9,28	0,15	41,8	20	17,4	748	
PEG 600 DMA	6,8	9,26	0,15	41,6	20	19,2	775	

REVENDEICATIONS

- 1- Compositions de résines synthétiques ayant une résistance améliorée au choc, qui renferment un polymère thermoplastique, un additif choc du type copolymère greffé utilisé en quantité pondérale allant de 0,5 à 50 parties pour 100 parties du polymère thermoplastique et constitué par un tronc, consistant en un copolymère statistique d'un diène conjugué choisi parmi le butadiène et l'isoprène et d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub> à teneur en diène conjugué allant de 0,5 à 35 % en poids, sur lequel sont greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère renfermant un méthacrylate d'alcoyle polymérisé, et éventuellement d'autres additifs, et se caractérisent en ce que les chaînes greffées du copolymère greffé additif choc consistent en un copolymère statistique d'un méthacrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> renfermant une proportion molaire d'acrylate de l'alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> allant de 5 à 50 %.
- 2- Compositions de résines suivant la revendication 1, caractérisées en ce que le tronc du copolymère greffé additif choc consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate d'un alcoyle en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub> et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements insaturés  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ , ledit copolymère tronc renfermant 0,5 à 35 % en poids du diène polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10 %, et de préférence de 0,05 à 7 %.
- 3- Compositions de résines suivant la revendication 2, caractérisées en ce que l'agent réticulant est choisi dans le groupe formé par l'acrylate ou le méthacrylate d'allyle, le diacrylate ou le diméthacrylate d'alcoylène glycol ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène, le triacrylate ou le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triallylcyanurate, le triallylisocyanurate, les diallylphtalates, le diallylitaconate et les divinylbenzènes.
- 4- Compositions de résines suivant la revendication 2, caractérisées en ce que l'agent réticulant est choisi parmi les diacrylates ou diméthacrylates de polyoxyalcoylène glycol

de formule



- dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et p est un nombre entier allant de 2 à 20.
- 5- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la teneur en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère formant le tronc du copolymère greffé additif choc représente 1 à 25 % en poids dudit copolymère tronc.
- 6- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le méthacrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> est le méthacrylate de méthyle.
- 15 7- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que l'acrylate d'alcoyle formant, avec le méthacrylate, le copolymère statistique constituant les chaînes greffées du copolymère greffé additif est un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et notamment l'acrylate d'éthyle.
- 20 8- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que dans le copolymère de méthacrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et d'acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, constituant les chaînes greffées du copolymère greffé additif choc, la proportion molaire dudit acrylate représente 10 à 30 %.
- 25 9- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que la proportion des chaînes greffées, dans le copolymère greffé additif choc, prend des valeurs allant de 10 à 60 % du poids du tronc dudit copolymère greffé.
- 30 10- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique consiste en un ou plusieurs polycondensats, notamment polyesters, polycarbonates ou polyamides.
- 35 11- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique

- consiste en un ou plusieurs polymères d'addition, et en particulier en un ou plusieurs polymères choisis parmi les homopolymères du chlorure de vinyle qui peuvent être éventuellement surchlorés et les copolymères qui résultent de
- 5 la copolymérisation du chlorure de vinyle avec un ou plusieurs comonomères éthyléniquement insaturés et qui renferment au moins 80 % en poids de chlorure de vinyle polymérisé.
- 10 12- Compositions de résines suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que la viscosité à l'état fondu du copolymère greffé additif choc correspond à des valeurs comprises entre 6 et 40 N.m pour le couple d'un rhéomètre Brabender, déterminé sur 50 g de l'additif choc maintenus
- 15 dans ledit rhéomètre pendant 20 minutes à 200°C avec une vitesse de rotation des rotors du rhéomètre égale à 40 r.p.m.
- 13- Compositions de résines suivant les revendications 11 et 12, caractérisées en ce que, le polymère thermoplastique consistant en un ou plusieurs polymères à base de chlorure
- 20 de vinyle, la viscosité à l'état fondu du copolymère greffé additif choc correspond à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.
- 14- Compositions de résines suivant l'une des revendications
- 25 1 à 13, caractérisées en ce que leur teneur en copolymère greffé additif choc représente 1 à 30 % en poids du polymère thermoplastique.
- 15- Compositions de résines suivant l'une des revendications
- 11 à 14, caractérisées en ce que, le polymère thermoplastique consistant en un ou plusieurs polymères à base de
- 30 chlorure de vinyle, la teneur en copolymère greffé additif choc a une valeur allant de 2 à 10 % en poids du polymère thermoplastique.
- 16- Copolymère greffé constitué par un tronc, consistant en
- 35 un copolymère statistique d'un diène conjugué choisi parmi le butadiène et l'isoprène et d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub> à teneur en diène conjugué allant de 0,5 à 35 % en poids, sur lequel sont greffées, en quantité allant de 10 à 200 % en poids du tronc, des chaînes d'un polymère renfermant un méthacrylate d'alcoyle polymérisé, caractérisé

- en ce que les chaînes greffées du copolymère greffé consistent en un copolymère statistique d'un méthacrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et d'un acrylate d'un alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> renfermant une proportion molaire d'acrylate de l'alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> allant de 5 à 50 %.
- 5 17- Copolymère greffé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le tronc du copolymère greffé consiste en un copolymère du diène conjugué, de l'acrylate d'un alcoyle en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub> et d'un agent réticulant polyfonctionnel possédant dans sa molécule au moins deux groupements
- 10 insaturés  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ , ledit copolymère tronc renfermant 0,5 à 35 % en poids du diène polymérisé et ayant une teneur molaire en agent réticulant polymérisé allant de 0,02 à 10 %, et de préférence de 0,05 à 7 %.
- 15 18- Copolymère greffé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent réticulant est choisi dans le groupe formé par l'acrylate ou le méthacrylate d'allyle, le diacrylate ou le diméthacrylate d'alcoylène glycol ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne alcoylène, le triacrylate ou le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triallylcyanurate, le triallylisocyanurate, les diallylphtalates, le diallylitaconate et les divinylbenzènes.
- 20 19- Copolymère greffé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que l'agent réticulant est choisi parmi les diacrylates ou diméthacrylates de polyoxyalcoylène glycol de formule
- $$\text{CH}_2 = \underset{\text{X}}{\text{C}} - \text{COO} - \left[ \text{C}_n \text{H}_2 \text{NO} \right]_p \text{OC} - \underset{\text{X}}{\text{C}} = \text{CH}_2$$
- 30 dans laquelle X représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, n est un nombre entier allant de 2 à 4 et p est un nombre entier allant de 2 à 20.
- 20- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que la teneur en butadiène ou isoprène polymérisé dans le copolymère formant le tronc du copolymère greffé représente 1 à 25 % en poids dudit copolymère tronc.
- 35 21- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que le méthacrylate d'un alcoyle

en  $C_1$  à  $C_4$  est le méthacrylate de méthyle.

- 22- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que l'acrylate d'alcoyle formant, avec le méthacrylate, le copolymère statistique constituant les chaînes greffées du copolymère greffé est un acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_4$ , et notamment l'acrylate d'éthyle.
- 23- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que dans le copolymère statistique de méthacrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_4$  et d'acrylate d'un alcoyle en  $C_1$  à  $C_8$ , constituant les chaînes greffées du copolymère greffé, la proportion molaire dudit acrylate représente 10 à 30 %.
- 24- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que la proportion des chaînes greffées, dans le copolymère greffé, prend des valeurs allant de 10 à 60 % du poids du tronc dudit copolymère greffé.
- 25- Copolymère greffé suivant l'une des revendications 16 à 24, caractérisé en ce que sa viscosité à l'état fondu correspond à des valeurs comprises entre 6 et 40 N.m pour le couple d'un rhéomètre Brabender, déterminé sur 50 g du copolymère greffé maintenus dans ledit rhéomètre pendant 20 minutes à 200°C avec une vitesse de rotation des rotors du rhéomètre égale à 40 r.p.m.
- 26- Copolymère greffé suivant la revendication 25, caractérisé en ce que sa viscosité à l'état fondu correspond à des valeurs dudit couple allant de 8 à 30 N.m et tout particulièrement de 10 à 25 N.m.