

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 503 168**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 05984**

(54) Compositions polymérisables contenant une charge minérale et procédé les utilisant pour produire des particules de polymère.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 2/44, 112/08.

(22) Date de dépôt ..... 6 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 6 avril 1981, n° 51594/81 et 51595/81.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 8-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : YUKA BADISCHE CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Hiroshi Matsui et Takanori Suzuki.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne des compositions polymérisables contenant une charge minérale et des procédés l'utilisant pour produire des particules de polymère.

Plus particulièrement, l'invention concerne des compositions polymérisables contenant une charge minérale ayant une faible viscosité (par exemple 100-10 000 cP à 20°C) que l'on prépare par dispersion uniforme de charges minérales dans des monomères vinyliques, polymérisables par mécanisme radicalaire, et un procédé pour produire des particules de polymère ayant une distribution étroite de la taille des grains (par exemple 0,1-100 µm) par emploi de ces compositions.

On sait que la rigidité, la stabilité dimensionnelle, les propriétés électriques, la facilité d'incinération etc., des polymères peuvent être améliorées par addition de quantités importantes de charges minérales aux polymères. L'addition de ces charges minérales est généralement effectuée par mélange des charges minérales avec les polymères fondus par emploi de cylindres, de malaxeurs, d'extrudeuses, etc. Cependant, selon de tels procédés, il est difficile de préparer un mélange uniforme lorsque la quantité de charge minérale s'accroît.

Si l'on effectue un malaxage prolongé pour améliorer la dispersion de la charge minérale dans le polymère, il se produit une détérioration du polymère.

Pour supprimer le défaut précité, on a proposé un procédé dans lequel on ajoute des charges minérales à un monomère vinylique polymérisable par mécanisme radicalaire, tel que le styrène, puis on polymérise le monomère pour préparer une composition polymère dans laquelle les charges minérales sont dispersées uniformément. Cependant, ce procédé présente divers défauts. Par exemple dans le cas où la teneur en charge minérale est supérieure à 10% en poids, il est difficile de préparer une dispersion uniforme car la charge minérale tend à précipiter et généralement la composition obtenue a un caractère gras ou argileux. De plus, il est pratiquement impossible de transférer la composition dans un réacteur de polymérisation et de la polymériser.

On produit par exemple des particules de polymère à base de styrène par polymérisation en suspension de styrène monomère

en présence d'amorceurs de polymérisation et de stabilisants de suspension. La distribution de la taille des grains des particules de polymère préparées par polymérisation en suspension est large même si le degré d'agitation, la température et la durée de polymérisation et le mode d'addition du styrène monomère et des amorceurs de polymérisation sont choisis de façon appropriée. Des particules de polymère ayant de telles distributions larges de la taille des grains présentent les inconvénients suivants :

(1) Lorsque l'on extrude les particules de polymère il est très fréquent que les particules de polymère ayant une taille faible se séparent des particules de polymère ayant une taille importante dans la trémie d'alimentation, la section d'alimentation d'une extrudeuse ou la section de vis d'une extrudeuse. Ceci provoque une variation importante indésirable de la quantité horaire de polymère fondu extrudé.

(2) Lorsque l'on expanse dans un moule des perles expansibles que l'on a préparées par imprégnation par un agent gonflant de particules de polymère pendant ou après la polymérisation en suspension, les différences de degré d'expansion des perles de polymère produisent des articles moulés ayant un poids inégal ou font que les perles de polymère ont des périodes de refroidissement irrégulières pendant le moulage.

En général, les perles expansibles ayant une faible taille ont une force d'expansion médiocre mais peuvent être rapidement chauffées et refroidies, tandis que lorsque la taille des grains augmente la force d'expansion s'accroît de même que le temps nécessaire au chauffage et au refroidissement.

La taille optimale des perles expansibles a une influence sur le temps de refroidissement, le degré d'expansion, l'épaisseur de l'article moulé et autres. Les articles moulés se divisent en articles d'usage général ayant une épaisseur de 5 à 50 mm et en blocs ayant une épaisseur de 100 mm ou plus. Dans la production de blocs il est nécessaire d'employer des perles expansibles ayant une taille des grains plus élevée. Il est cependant habituel de tamiser les perles expansibles pour les séparer en plusieurs catégories de granulométries différentes même dans les

deux domaines d'application principaux ci-dessus, en fonction de l'utilisation à laquelle est destiné l'article moulé final.

Les perles expansibles préparées par polymérisation en suspension du styrène monomère contenant une charge minérale 5 ont une distribution plus large de la taille des grains que les perles ne contenant pas de charges minérales par suite de l'agrégation des charges dans le styrène.

L'invention a pour objets :

de résoudre les problèmes que pose la dispersion des 10 charges minérales dans les monomères vinyliques à raison de 10 à 80% en poids par rapport au poids du monomère vinylique et de la charge minérale; et

un procédé pour produire des particules de polymère ayant une distribution étroite de la taille des grains, de façon 15 régulière, pour résoudre les problèmes que pose lors du moulage une distribution étendue de la taille des grains.

A la suite de recherches importantes visant à résoudre les problèmes rencontrés lorsqu'on combine 10% ou plus d'une ou plusieurs charges minérales à un ou plusieurs monomères vinyliques, 20 la demanderesse a découvert qu'un traitement de couplage avec un silane de la (les) charge(s) minérale(s) d'un monomère vinylique (ne contenant pratiquement pas d'eau) permet une dispersion aisée de la (des) charge(s) minérale(s) dans le (les) monomère(s) vinylique(s) et réduit en même temps la viscosité de la dispersion 25 obtenue.

De plus l'introduction d'un ou plusieurs polymères vinyliques solubles dans un ou plusieurs monomères vinyliques accroît encore la stabilité de la dispersion des charges minérales dans le mélange obtenu.

30 L'invention apporte donc :

(1) une composition polymérisable contenant une charge minérale comprenant 90 à 20% en poids d'un ou plusieurs monomères vinyliques et 10 à 80% en poids d'une ou plusieurs charges minérales dispersées dans le (les) monomère(s) vinylique(s), qui contient de 35 plus un ou plusieurs agents de couplage de type silane et un ou plusieurs accélérateurs de couplage avec un silane respectivement

à raison de 0,1 à 5% en poids et de 0,01 à 2% en poids, par rapport au poids de la (les) charge(s) minérale(s). Ci-après pour simplifier, on emploie généralement le singulier pour désigner de tels composants uniques ou multiples.

5 (2) Un procédé pour produire des particules de polymère contenant 10 à 80% en poids d'une charge minérale qui consiste à mélanger une charge minérale, un agent de couplage de type silane et un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère vinylique pour préparer une solution mélangée, soumettre la solution 10 mélangée à une polymérisation en masse préliminaire en présence d'un amorceur de polymérisation jusqu'à ce que 5 à 45% en poids du monomère vinylique soient polymérisés pour ajuster la viscosité (à 20°C) du système réactionnel entre 100 et 10 000 cP, introduire la solution de polymérisation en masse préliminaire dans de l'eau contenant un 15 stabilisateur de suspension, puis chauffer le mélange pour effectuer la polymérisation en suspension du monomère vinylique n'ayant pas réagi.

20 (3) Un procédé pour produire des particules de polymère contenant 10 à 80% en poids d'une charge minérale comprenant le mélange d'une charge minérale, d'un agent de couplage de type silane et d'un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère vinylique pour préparer une solution mélangée, une polymérisation en masse préliminaire de la solution mélangée en présence d'un amorceur de polymérisation jusqu'à ce que 5 à 45% en poids du monomère vinylique soient polymérisés pour ajuster la viscosité (à 20°C) 25 du système réactionnel entre 100 et 10 000 cP, l'introduction de la solution de polymérisation en masse préliminaire en continu dans un réacteur de polymérisation en masse et l'achèvement de la polymérisation en masse du monomère vinylique n'ayant pas réagi dans le 30 réacteur de polymérisation en masse.

(4) Une composition polymérisable contenant une charge minérale comprenant 90 à 20% en poids d'un monomère vinylique et 10 à 80% en poids d'une charge minérale dispersée dans le monomère vinylique qui contient de plus un agent de couplage de type silane 35 et un accélérateur de couplage avec un silane à raison respectivement

de 0,1 à 5% en poids et de 0,01 à 2% en poids, par rapport au poids de la charge minérale et un polymère vinylique soluble dans le monomère vinylique (au moins à chaud) à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids du monomère vinylique.

5 (5) Un procédé pour produire des particules de polymère  
contenant 10 à 80% en poids d'une charge minérale comprenant le  
mélange d'une charge minérale, d'un agent de couplage de type silane  
et d'un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère  
vinylique pour préparer une solution mélangée, l'addition d'un poly-  
10 mère vinylique qui est soluble dans le monomère vinylique (au moins  
à chaud) à la solution mélangée pour préparer une solution ayant  
une viscosité à 20°C de 10 à 10 000 cP, l'introduction de la solu-  
tion dans de l'eau contenant un stabilisant de suspension puis le  
chauffage de la solution obtenue pour effectuer une polymérisation  
15 en masse du monomère vinylique.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

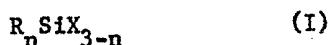
Le terme "monomère vinylique" utilisé ici désigne des monomères vinyliques qui sont liquides à la température ordinaire et que l'on peut polymériser par mécanisme radicalaire. On peut citer comme exemple approprié de monomère vinylique un composé ayant un radical  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Des exemples caractéristiques de tels monomères vinyliques comprennent les monomères à base de styrène tels que le styrène, l' $\alpha$ -méthylstyrène et le chlorostyrène, les 25 esters de l'acide acrylique et d'un alcool inférieur contenant 1 à 8 atomes de carbone, tels que l'acrylate de méthyle et l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle, l'anhydride maléique et le chlorure de vinyle. On peut utiliser ces monomères isolément ou en combinaison mutuelle.

30 Le terme "charge minérale" désigne ici les poudres fines de composés minéraux ayant une taille moyenne des grains de 0,1 à 100  $\mu\text{m}$ . Des exemples appropriés de tels composés minéraux comprennent des oxydes métalliques tels que la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium, des 35 hydroxydes métalliques tels que l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de fer, des métaux tels que l'aluminium

et le fer, l'amiante, le verre, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, le sulfate de sodium, le kieselguhr et les fibres de verre. Parmi ces composés minéraux on préfère particulièrement les hydroxydes métalliques car ils abaissent fortement la viscosité 5 de la dispersion obtenue. On peut les utiliser isolément ou en combinaison mutuelle.

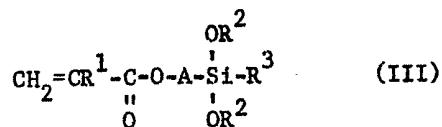
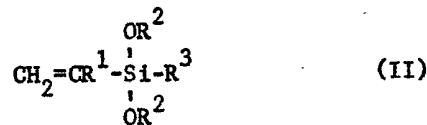
On peut utiliser dans l'invention un agent de couplage de type silane d'emploi général. Par exemple en plus des composés représentés par la formule générale :

10

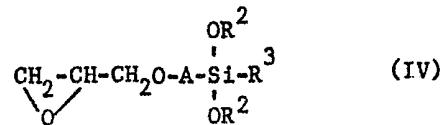


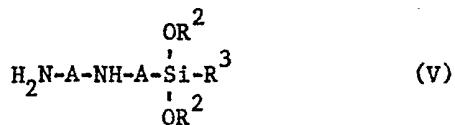
(où R représente un radical hydrocarboné monovalent ou un radical hydrocarboné halogéné ayant de préférence 1 à 12 atomes de carbone, par exemple un radical alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, octyle, et décyle; un radical alcényle, un radical vinyle; un 15 radical aryle, par exemple un radical phényle, benzyle ou tolyle; et un radical halogénoalkyle, par exemple un radical chloropropyle, trifluoro-3,3-propyle ou bromophényle; X représente un radical hydrolysable tel qu'un radical formyloxy, acétoxy, propoxy, une fonction oxime ou un radical alcoxy ayant de préférence 1 à 6 atomes 20 de carbone, par exemple un radical méthoxy, éthoxy ou propoxy; et n est égal à 0, 1 ou 2), on peut utiliser les silanes contenant un radical alcoxy représentés par les formules générales (II) à (V)

25



30





- où  $\text{R}^1$  représente H ou  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2$  représente un radical alkyle droit ou ramifié contenant 4 atomes de carbone ou moins,  $\text{R}^3$  représente  $\text{OR}^2$  où  $\text{R}^2$  a la même définition que ci-dessus, un radical alkyle droit ou ramifié contenant 4 atomes de carbone ou moins ou un radical phényle, et A représente un radical alkylène droit ou ramifié comportant 6 atomes de carbone ou moins.
- Des exemples appropriés sont les silanes ne contenant pas de double liaison tels que : le tétraméthoxysilane, le tétraéthoxysilane, le tétrapropoxysilane, le tétrabutoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le méthyltrifluorométhoxysilane, le méthyltributoxysilane, l'éthyltriéthoxysilane, l'éthyltributoxysilane, le diméthylpropoxysilane, le diméthyl-dibutoxysilane, le diphenyldiméthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, le diphenyldiéthoxysilane, le triméthylméthoxysilane, le triméthyléthoxysilane, le triméthylpropoxysilane, le triméthylbutoxysilane, et le tripropoxymonochloropropylsilane; des vinylsilanes, tels que le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltripropoxysilane, le méthacryloxyméthyltriméthoxysilane, le méthacryloxyméthyltriéthoxysilane, le méthacryloxyméthyltripropoxysilane, le méthacryloxyéthyltriméthoxysilane, le méthacryloxyéthyltriéthoxysilane, le méthacryloxyéthyltripropoxysilane, le méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le méthacryloxypropyltriéthoxysilane, le méthacryloxypropyltripropoxysilane, l'acryloxyméthyltriméthoxysilane, l'acryloxyméthyltriéthoxysilane, l'acryloxyméthyltripropoxysilane, l'acryloxyéthyltriméthoxysilane, l'acryloxyéthyltriéthoxysilane, l'acryloxyéthyltripropoxysilane, l'acryloxypropyltriméthoxysilane, l'acryloxypropyltriéthoxysilane, et l'acryloxypropyltripropoxysilane; le N-amino-méthylaminométhyltriméthoxysilane; le  $\gamma$ -glycidopropylméthylidipropoxysilane; et le  $\beta$ -glycidoxoéthyléthylidéthoxysilane.
- On peut utiliser ces silanes isolément ou en combinaison mutuelle.

Les accélérateurs de couplage avec un silane que l'on peut utiliser dans l'invention comprennent les sels d'acides carboxyliques tels que le dilaurate de dibutylétain, le dilaurate de dioctylétain, l'acétate stanneux, l'octénoate stanneux, le 5 naphténate de plomb, l'octénoate de zinc, l'éthyl-2-hexanoate de fer et le naphténate de cobalt; des esters de l'acide titanique tels que le titanate de tétrabutyle, le titanate de tétranonyle et le bis(acétylacétonitrile)titanate de diisopropyle; des composés organométalliques tels que des composés chélatants; et des bases 10 minérales telles que l'éthylamine, l'hexylamine et la dibutylamine.

Des exemples de polymères vinyliques qui sont solubles dans les monomères vinyliques précédemment décrits au moins à chaud, comprennent le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de méthyle, le polyacrylonitrile, un copolymère 15 d'acrylonitrile et de styrène, un copolymère de styrène et de butadiène et un copolymère de styrène, d'acrylonitrile et de butadiène. L'expression "soluble dans le monomère vinylique au moins par chauffage" indique ici que le polymère vinylique est toujours soluble dans le monomère vinylique à la température à laquelle on 20 effectue la polymérisation en masse et bien entendu elle couvre le cas où le polymère vinylique est soluble dans le monomère vinylique à la température ordinaire.

Dans la composition polymérisable contenant une charge minérale de l'invention, la charge minérale est dispersée 25 dans le monomère vinylique ou dans un mélange des monomères vinyliques et du polymère vinylique à raison de 10 à 80% du poids de la composition obtenue. De plus, la composition polymérisable contenant une charge minérale contient l'agent de couplage de type silane et l'accélérateur de couplage avec un silane, respectivement à raison 30 de 0,1 à 5% en poids et de 0,01 à 2% en poids, par rapport au poids de la charge minérale, et en même temps elle contient le polymère vinylique soluble dans le monomère vinylique (au moins par chauffage) à raison de 5 à 50% en poids par rapport au poids du monomère vinylique.

35 Pour préparer la composition polymérisable contenant une charge minérale de l'invention, par polymérisation en masse

préliminaire du monomère vinylique, on ajoute la charge minérale de façon qu'elle constitue 10 à 80%, de préférence 20 à 70%, du poids de la composition, on ajoute l'agent de couplage de type silane pour qu'il constitue 0,1 à 5%, et de préférence 0,5 à 3%, 5 du poids de la charge minérale et on ajoute l'accélérateur de couplage avec un silane de façon qu'il constitue 0,01 à 2% du poids de la charge minérale.

Lorsque la proportion de la charge minérale dans la composition est inférieure à 10% en poids, la résistance mécanique 10 et la stabilité dimensionnelle du polymère ne sont pas suffisamment améliorées. Lorsque la proportion de la charge minérale dans la composition dépasse 80% en poids, il est difficile de disperser uniformément la charge minérale dans le monomère vinylique et de plus la viscosité de la composition obtenue s'accroît et sa mani- 15 pulation devient difficile.

On ajoute l'agent de couplage de type silane à raison de 0,1 à 5% et de préférence de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids de la charge minérale. Lorsque la quantité de l'agent de couplage de type silane ajoutée est inférieure à 0,1% en poids, 20 il est difficile de disperser uniformément la charge minérale et de plus on ne peut pas espérer une diminution de la viscosité de la composition obtenue. Même lorsque l'on ajoute l'agent de couplage de type silane en des quantités supérieures à 5% en poids, on ne peut pas accroître l'effet d'amélioration de la dispersibilité ou 25 de réduction de la viscosité. De plus, il est désavantageux du point de vue économique d'utiliser une quantité importante de tels agents de couplage de type silane coûteux.

On utilise l'accélérateur de couplage avec un silane à raison de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids de la charge 30 minérale. Lorsque la quantité de l'accélérateur de couplage avec un silane ajoutée est inférieure à 0,01% en poids, la réaction de couplage avec un silane s'effectue lentement et ne convient pas en pratique. Même lorsque l'on ajoute l'accélérateur de couplage de type silane en des quantités supérieures à 2% en poids, on ne peut 35 pas espérer un effet d'accélération accru de la réaction de couplage avec un silane et l'addition de ces quantités importantes d'un

accélérateur de couplage avec un silane est désavantageuse du point de vue économique.

Pour préparer la composition de l'invention, on mélange tout d'abord ensemble le monomère vinylique et la charge minérale et on ajoute l'agent de couplage de type silane et l'accélérateur de couplage avec un silane puis on agite uniformément le mélange obtenu.

Bien que la raison exacte pour laquelle la composition de l'invention à laquelle l'agent de couplage de type silane a été combiné a une faible viscosité par rapport à une composition comprenant la charge minérale et le monomère vinylique et ne contenant pas d'agent de couplage de type silane ne soit pas élucidée, on présume cependant que cette raison est la suivante :

Lorsque la charge minérale est simplement dispersée dans le monomère vinylique, comme la charge minérale a une mauvaise affinité vis-à-vis du monomère vinylique, les particules de la charge minérale s'agglomèrent entre elles, ce qui accroît le volume apparent occupé par la charge minérale dans la composition. D'autre part, lorsque l'on ajoute l'agent de couplage de type silane à la composition, il se combine avec la charge minérale si bien que celle-ci présente une affinité vis-à-vis du monomère vinylique.

De plus, l'agglutination des particules de charge est limitée, la charge est dispersée uniformément dans le monomère vinylique et l'augmentation du volume apparent occupé par la charge minérale dans la composition est moins importante. Donc, lorsqu'on ajoute la même quantité de charge minérale à une composition ne contenant pas l'agent de couplage de type silane, la viscosité de la composition est supérieure à celle d'une composition semblable contenant l'agent de couplage de type silane.

De plus, comme la taille moyenne des grains de la charge minérale est réduite, il se produit facilement une agrégation et la viscosité de la composition obtenue s'élève.

Bien que le mécanisme de la modification de la charge minérale par l'agent de couplage de type silane ne soit pas élucidé, il semble que lorsque l'on utilise comme agent de couplage de type silane un silane contenant un radical alcoxy et un hydroxyde métallique comme charge minérale, il se produise une réaction de

désalcoolisation unissant chimiquement l'agent de couplage et la charge minérale. Pour accélérer la réaction de couplage et préparer rapidement une dispersion uniforme, on ajoute l'accélérateur de couplage avec un silane.

5 On ajoute à la composition polymérisable contenant une charge minérale que l'on soumet à la polymérisation en masse préliminaire ultérieure, un amorceur de polymérisation radicalaire lors de la préparation de la composition ou après sa préparation.

10 Les amorceurs de polymérisation radicalaires que l'on peut utiliser comprennent des peroxydes organiques tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauryle, le peroxyde de méthyl-éthylcétone, le peroxyde de dicumyle, le di(peroxybenzoate)-2,5 hexyne-3 et le peroxybenzoate de ter-butyle, ainsi que des composés azoïques tels que l'azobisisobutyronitrile et l'azodiisobutyrate 15 de diméthyle. La quantité d'amorceur de polymérisation utilisée est comprise entre 0,1 et 5% en poids, de préférence entre 0,5 et 1% en poids par rapport au poids du monomère vinylique.

20 De plus, si on le désire, on peut ajouter à la composition un antioxydant, un stabilisant thermique, un absorbant des ultraviolets, un plastifiant et une matière caoutchouteuse soluble dans le monomère vinylique.

25 On soumet la composition à laquelle on a combiné l'amorceur de polymérisation à une polymérisation en masse préliminaire dans laquelle 5 à 45% en poids et de préférence 20 à 35% en poids du monomère vinylique sont polymérisés pour préparer une solution de polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique dont la viscosité à 20°C est ajustée entre 100 et 10 000 cP et de préférence entre 200 et 5 000 cP. On effectue généralement la polymérisation en masse préliminaire à des températures de 60 à 130°C 30 et sous des pressions de 1 à 2 bars dans un réacteur fermé.

35 On introduit ensuite la solution de polymérisation en masse préliminaire dans de l'eau contenant un stabilisant de suspension et on chauffe le mélange pour polymériser en suspension le monomère vinylique n'ayant pas réagi ou sinon on introduit en continu la solution de polymérisation en masse préliminaire dont la viscosité a été ajustée entre 100 et 10 000 cP dans un réacteur

de polymérisation en masse plus gros (c'est-à-dire 2 à 10 fois plus gros) où l'on achève la polymérisation en masse. On pulvérise le polymère ainsi préparé pour produire les particules de polymère désirées.

5                   La polymérisation en masse préliminaire effectuée avant la polymérisation en suspension ou la polymérisation en masse suivante empêche de plus la précipitation de la charge minérale dans le système réactionnel et facilite le transport de la solution de polymérisation en masse préliminaire dans le réacteur de polymérisation en suspension ou en masse, et la polymérisation en suspension ou la polymérisation en masse à grande échelle.

10                  Lorsque le monomère vinylique est le styrène, l'acrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle, on effectue la polymérisation en masse préliminaire dans les conditions suivantes : température de polymérisation 70 à 110°C et durée de polymérisation 1,5 à 10 heures, de préférence 2 à 5 heures. Dans cette polymérisation en masse préliminaire, 5 à 45% en poids et de préférence 20 à 35% en poids du styrène subissent une polymérisation préliminaire.

15                  Lorsque la viscosité à 20°C de la solution de polymérisation en masse préliminaire atteint 100 à 10 000 cP, on peut transférer en continu la solution de polymérisation en masse préliminaire dans un réacteur de polymérisation en masse à grande échelle où on la soumet à une polymérisation en masse entre 150 et 200°C pendant 5 à 10 heures (voir le brevet japonais n° 50961/80);

20                  sinon on peut introduire la solution de polymérisation en masse préliminaire dans un milieu aqueux contenant un stabilisant de suspension en agitant pour préparer une suspension et effectue la polymérisation en suspension pendant 2 à 10 heures entre 60 et 140°C, de préférence pendant 4 à 6 heures entre 80 et 130°C pour

25                  achever la polymérisation du styrène n'ayant pas réagi.

30                  On peut également préparer la solution polymérisable ayant une viscosité de 100 à 10 000 cP à 20°C par addition d'un polymère vinylique comme précédemment décrit dans la polymérisation en masse préliminaire. Selon ce procédé, on prépare la composition polymérisable de façon que la quantité de la charge minérale soit de 10 à 80% en poids, et de préférence de 20 à 70% en poids par

rapport à la composition polymérisable, la quantité de l'agent de couplage de type silane soit de 0,1 à 5% en poids et de préférence de 1 à 3% en poids par rapport à la charge minérale, la quantité de l'accélérateur de couplage avec un silane soit de 0,01 à 2% en 5 poids par rapport à la charge minérale, la quantité du monomère vinylique soit de 10 à 85% en poids, de préférence de 15 à 60% en poids, par rapport à la composition polymérisable et la quantité du polymère vinylique soit de 5 à 50% en poids et de préférence de 10 à 30% en poids par rapport au monomère vinylique. On préfère 10 préparer la composition polymérisable de façon qu'elle ait une viscosité de 100 à 10 000 cP et de préférence de 200 à 5 000 cP.

Lorsque la quantité de polymère vinylique ajoutée est inférieure à 5% en poids, l'effet d'amélioration de la stabilité au stockage de la dispersion est médiocre. D'autre part, lorsqu'elle 15 est supérieure à 50% en poids, la viscosité de la composition s'élève de façon indésirable pour atteindre une valeur trop élevée ce qui rend difficile le transport dans le réacteur de polymérisation et la polymérisation.

Pour préparer la composition polymérisable ci-dessus, 20 on mélange tout d'abord le monomère vinylique et la charge minérale, on ajoute l'agent de couplage de type silane et l'accélérateur de couplage avec un silane, on agite uniformément le système, on ajoute le polymère vinylique et on agite à nouveau uniformément le système, s'il est nécessaire, en chauffant entre 60 et 130°C.

25 Sinon, on peut, pour préparer la composition polymérisable, dissoudre préalablement le polymère vinylique dans le monomère vinylique, ajouter la charge minérale et mélanger, puis ajouter l'agent de couplage de type silane et l'accélérateur de couplage avec un silane et mélanger.

30 Dans le cas d'une composition polymérisable préparée comme ci-dessus, on peut ajouter l'amorceur de polymérisation radi- 35 calaire nécessaire à la polymérisation pendant ou après la préparation de la composition. S'il est nécessaire, ou si on le désire, la composition polymérisable peut contenir un antioxydant, un stabilisant thermique, un absorbant des ultraviolets, un plastifiant et une matière caoutchouteuse soluble dans le monomère vinylique.

- La composition polymérisable est également particulièrement utile pour produire des particules de polymère ayant une distribution étroite de la taille des grains par polymérisation en suspension. Pour effectuer cette polymérisation en suspension, on
- 5 introduit la composition polymérisable à laquelle on a combiné l'amorceur de polymérisation ci-dessus dans un milieu aqueux contenant un stabilisant de suspension en agitant pour préparer une suspension et on chauffe la suspension à une température supérieure à la température de décomposition de l'amorceur de polymérisation.
- 10 Lorsque le monomère vinylique est le styrène, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle ou similaires, on effectue la polymérisation en suspension pendant 2 à 10 heures entre 60 et 140°C, de préférence pendant 2 à 4 heures entre 80 et 130°C pour achever la polymérisation du monomère vinylique n'ayant pas réagi.
- 15 La charge minérale est dispersée uniformément dans les particules de polymère préparées par polymérisation en masse préliminaire ou polymérisation en suspension de la composition de l'invention.
- Les stabilisants de suspension que l'on peut ajouter
- 20 dans la polymérisation en suspension comprennent des stabilisants de suspension organiques, par exemple l'alcool polyvinyle, la polyvinylpyrrolidone, la gélatine, la carboxyméthylcellulose et une hydroxyalkylcellulose, et des stabilisants de suspension minéraux, par exemple les sels de calcium ou de magnésium de l'acide
- 25 phosphorique et de l'acide carbonique. Lorsque l'on utilise un stabilisant de suspension minéral, par exemple le phosphate tricalcique, on préfère utiliser du dodécylbenzènesulfonate de sodium qui est un agent tensioactif anionique en combinaison comme stabilisant auxiliaire.
- 30 La quantité de stabilisant de suspension utilisée est de 0,1 à 3% du poids de la solution réactionnelle et la quantité du stabilisant auxiliaire utilisé est de 0,002 à 0,05% du poids de l'eau.
- Le rapport en volume (rapport des phases) de la solution réactionnelle à l'eau dans la polymérisation en suspension est
- 35 de 0,5 à 2,0 et de préférence de 1,0 à 1,5. Lorsque le rapport des

phases est d'au moins 0,5 on peut réduire la charge du réacteur ce qui est économique et diminue la teneur en eau des particules de polymère obtenues et facilite leur séchage. D'autre part, lorsque le rapport des phases est supérieur à 2,0 l'agitation devient difficile 5 au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation.

Les articles moulés obtenus par moulage par injection, moulage par extrusion ou calandrage des particules de polymère contenant une charge minérale selon l'invention présentent une rigidité et une stabilité dimensionnelle excellentes. Les conditions 10 de moulage sont décrites par exemple dans *Injection Extrusion and Blowing of Expandable Polystyrene*, Brit. Plastics, p. 172, avril (1962).

Bien que l'invention ait été précédemment exposée relativement à un procédé de production de particules de polymère 15 ne contenant pas d'agent gonflant, on peut préparer des particules de polymère contenant un agent gonflant en effectuant la polymérisation en suspension ci-dessus puis en imprégnant les particules de polymère ainsi obtenues avec un agent gonflant ou sinon en introduisant l'agent gonflant dans le système réactionnel pendant la 20 polymérisation en masse ou la polymérisation en suspension puis en effectuant la polymérisation. En général, l'introduction de l'agent gonflant dans le système réactionnel pendant la polymérisation en suspension est pratique du point de vue des stades de polymérisation. Cependant, lorsque les particules expansibles obtenues ont une taille 25 des grains faible, on préfère imprégner les particules de l'agent gonflant après la polymérisation en suspension en tenant compte du fait que l'agent gonflant peut être dispersé pendant le tamisage et le stockage des particules.

Les agents gonflants que l'on peut utiliser comprennent 30 des hydrocarbures aliphatiques tels que le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane, le néopentane, et l'hexane, les hydrocarbures alicycliques tels que le cyclobutane, et le cyclopentane et des hydrocarbures halogénés tels que le chlorure de méthyle et le dichlorodifluorométhane. On peut les utiliser isolément ou en 35 combinaison mutuelle. On introduit généralement l'agent gonflant de façon que la teneur en agent gonflant des particules formées soit d'environ 5 à 20% par rapport au poids du polymère vinylique.

Les particules de polymère à base de styrène obtenues selon l'invention contiennent 45% ou plus de particules comprises dans une qualité marchande et la distribution de la taille des grains des particules est étroite et le tamisage est aisé.

5 L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

On mesure la viscosité de la dispersion et le temps de précipitation de la charge minérale de la façon suivante :

10 Viscosité : on détermine la viscosité de la dispersion à 20°C avec un viscosimètre (modèle B produit par Tokyo Keiki Co., Ltd.);

15 Temps de précipitation : on transfère dans une éprouvette un litre d'une dispersion préparée par mélange et agitation rapidement après l'arrêt de l'agitation et on laisse reposer. Le temps de précipitation est le temps nécessaire pour que 20% en volume d'un liquide surnageant se forme par suite de la précipitation de la charge minérale.

20 Exemple 1  
A 100 parties de styrène, on ajoute 40 parties d'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 17 µm (vendu sous le nom de marque de "Higilite" par Showa Keikinzoku Co., Ltd.) à 20°C en agitant. On ajoute ensuite du phényltriméthoxysilane (vendu sous le nom de marque de "KBM-103" par Shin-Etsu Kagaku Co., Ltd.) et du dilaurate de dibutylétain à raison respectivement de 1,0% et 0,2% par rapport au poids de l'hydroxyde d'aluminium et on agite le mélange obtenu à 20°C pendant 15 minutes pour préparer une dispersion uniforme.

25 La viscosité de la dispersion à 20°C est de 5 cP (déterminée avec un viscosimètre modèle B produit par Tokyo Keiki Co., Ltd.).

30 Exemples 2 et 3

35 On prépare des dispersions comme dans l'exemple 1 si ce n'est que la quantité d'hydroxyde d'aluminium ajoutée est de 150 parties ou de 300 parties.

Les viscosités des dispersions sont de 23 cP et 1 075 cP.

Exemples comparatifs 1 à 3

On prépare des dispersions comparatives comme dans 5 les exemples 1 à 3 si ce n'est que l'on n'ajoute pas de phényltriméthoxysilane ni de dilaurate de dibutylétain.

L'aspect et les propriétés physiques de ces dispersions comparatives figurent dans le tableau I ci-dessous

TABLEAU I

10	<u>Exemple comparatif</u>	<u>Aspect</u>	<u>Viscosité</u> (centipoises)
	1	Dispersion	12
	2	Dispersion	1370
	3	gras	$> 1 \times 10^5$

15 Exemples 4 et 5

On prépare des dispersions comme dans l'exemple 1 si ce n'est que la taille moyenne des grains de l'hydroxyde d'aluminium est de 1  $\mu\text{m}$  ou de 60  $\mu\text{m}$ .

20 Les viscosités des dispersions sont respectivement de 120 cP et de 3,5 cP.

Exemples comparatifs 4 et 5

On prépare des dispersions comparatives comme dans l'exemple comparatif 1 si ce n'est que la taille moyenne des grains de l'hydroxyde d'aluminium est de 1  $\mu\text{m}$  ou de 60  $\mu\text{m}$ .

25 Les viscosités des dispersions comparatives figurent dans le tableau II ci-dessous.

## TABLEAU II

<u>Exemple comparatif</u>	<u>Viscosité</u> (centipoises)
4	on n'obtient pas de dispersion uniforme.
5	7

Exemple 6

10 Comme dans l'exemple 2, si ce n'est que l'on utilise le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (vendu sous le nom de marque de "KBM-503" par Shin-Etsu Kagaku Co., Ltd.) au lieu du phényltriméthoxysilane, on prépare une dispersion stable ayant une viscosité de 22 cp.

Exemples 7 à 12 et exemples comparatifs 6 à 11

15 On prépare des compositions constituées des ingrédients figurant dans le tableau III de la même façon que dans l'exemple 1 et on examine l'aspect et les propriétés physiques de chaque composition. Les résultats figurent dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composition (parties)						
Essai n°	Monomère vinyle	charge minérale taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )		Agent de couplage	Accélérateur	Viscosité (cP)
		4	Mg(OH) <sub>2</sub> (40)			
Exemple 7	Styrène (100)	"	" (100)	Phényltriméthoxy- silane (0,4)	diluante de dibutyl- éteïn (0,08)	61
Exemple 8	"	"	" (100)	"	(0,2)	3 650
Exemple 9	"	8	Al(OH) <sub>3</sub> (100)	"	(0,2)	35
Exemple 10	"	"	4 Talc (50)	"	(0,1)	360
Exemple 11	méthacrylate de méthyle (100)	17	Al(OH) <sub>3</sub> (100)	"	(0,2)	20
Exemple comp- paratif 6	Styrène	4	Mg(OH) <sub>2</sub> (40)	" (100)	"	1 200
" 7	"	"	" (100)		$>1 \times 10^5$	gras
" 8	"	8	Al(OH) <sub>3</sub> (100)		3 500	Dispersion
" 9	"	4	Talc (50)		1 830	"
" 10	méthacrylate de méthyle (100)	17	Al(OH) <sub>3</sub> (100)		950	"
" 11	Acrylonitrile (100)	17	" (100)		400	"

Exemple 13

A 100 parties de styrène on ajoute 0,4 partie de phényltriméthoxysilane et 0,08 partie de dilaurate de dibutylétain et on agite uniformément le mélange à 20°C.

5 On ajoute ensuite 40 parties d'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 17 µm et on agite le mélange obtenu à 20°C pour obtenir une dispersion ayant une viscosité à 20°C de 6 cP.

Exemple 14

10 A la dispersion ayant une viscosité de 5 cP obtenue dans l'exemple 1 on ajoute 0,3 partie de peroxyde de benzoyle et 0,2 partie de peroxybenzoate de tert-butyle, et on introduit le mélange obtenu dans un autoclave où on le chauffe à 80°C.

15 On effectue une polymérisation en masse préliminaire à cette température pendant 2,5 heures pour préparer une solution de polymérisation en masse du styrène (styrène monomère plus styrène polymère). Le degré de polymérisation du styrène dans la solution (rapport des absorptions infrarouges à 1 632 cm<sup>-1</sup> et 1 602 cm<sup>-1</sup>) est de 21,2%.

20 La viscosité à 20°C de la solution de polymérisation en masse préliminaire du styrène est de 3 070 cP. Lorsque l'on introduit un litre de la solution dans une éprouvette et qu'on laisse reposer, le temps de précipitation nécessaire pour que le volume du liquide surnageant atteigne 20% est de 20 heures.

25 On introduit la solution de polymérisation en masse préliminaire du styrène dans 200 parties d'eau dans lesquelles on a dissous 0,6 partie de polyvinylpyrrolidone, en agitant à 200 tr/min et on élève la température du réacteur de polymérisation en suspension de 80°C à 125°C en 7 heures. On poursuit l'agitation à 125°C 30 pendant une heure pourachever la polymérisation en suspension et obtenir des particules de polymère.

Les particules de polymère ainsi produites contiennent 53% de particules ayant une taille des grains de 0,59 à 1 mm, et ont une taille moyenne des grains de 0,81 mm. La teneur en 35 hydroxyde d'aluminium des particules est de 24,9% (valeur théorique: 25,6%).

Exemple 15

A la dispersion ayant une viscosité de 5 cP préparée dans l'exemple 1, on ajoute 0,3 partie de peroxyde de benzoyle. En introduisant la dispersion en continu à un 5 débit constant dans un réacteur de polymérisation préliminaire dont la température est réglée à 85°C, on effectue la polymérisation en masse préliminaire de 40% en poids du styrène. On introduit en continu la solution de polymérisation en masse préliminaire ainsi obtenue dans un réacteur muni d'un agitateur 10 où l'on effectue une polymérisation en masse à 160°C jusqu'à ce que 99,2% du styrène soient polymérisés. On obtient enfin des particules de polymère en utilisant une extrudeuse munie d'un dispositif de dégazage.

La teneur en hydroxyde d'aluminium des particules de polymère est de 25,3% (valeur théorique : 25,6%).

Exemples 16 à 18

A 100 parties de styrène, on ajoute 40 parties d'hydroxyde d'aluminium (vendu sous le nom de marque de "Higilight" par Showa Keikinzoku Co., Ltd.) ayant une taille moyenne des 20 grains de 17 µm. On ajoute ensuite du phényltriméthoxysilane (vendu sous le nom de marque de "KBM-103" par Shin-Etsu Kagaku Co., Ltd.) et du dilaurate de dibutylétain à raison respectivement de 1,0% et 0,2% par rapport au poids de l'hydroxyde d'aluminium.

25 On ajoute ensuite à chacun de trois échantillons préparés comme ci-dessus à 20°C du polystyrène ayant une moyenne numérique du poids moléculaire de 150 000 à raison de 10 parties, 25 parties ou 50 parties en agitant pour préparer des dispersions.

30 On mesure la viscosité et le temps de précipitation de chaque dispersion; les résultats figurent dans le tableau IV.

Exemples 19 et 20 et exemples comparatifs 12 à 16

On prépare comme dans l'exemple 16 des dispersions composées des ingrédients indiqués dans le tableau IV.

35 On mesure la viscosité et le temps de précipitation de chaque dispersion; les résultats figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Essai n°	Styrène	A <sub>2</sub> (OH) 3	Composition (parties)			Viscosité (cP)	Temps de précipitation
			Phenyltri-méthoxysilane	Dilaurate de dibutylétain	Polystyrène		
Exemple 16	100	40	0,4	0,08	10	120	36 min
" 17	100	40	0,4	0,08	25	1 307	45 h
" 18	100	40	0,4	0,08	40	7 200	120 h
" 19	100	150	1,5	0,3	10	760	79 min
" 20	100	300	3,0	0,6	10	9 500	1 410 min
Exemple comparatif 12	100	40	0,4	0,08	0	5	5 min
" 13	100	40	0	0	0	12	7 s
" 14	100	40	0	0	10	249	13 min
" 15	100	40	0	0	25	3 820	2,5 h
" 16	100	40	0	0	50	40 600	16 h

Comme le montrent les résultats du tableau IV, les dispersions des exemples comparatifs 12 à 14 ont une mauvaise stabilité au stockage, la dispersion de l'exemple comparatif 16 a une viscosité très élevée et est difficile à polymériser et 5 la dispersion de l'exemple comparatif 15 que l'on doit comparer à celle de l'exemple 17 a une mauvaise stabilité au stockage.

Exemple 21

A 100 parties de styrène, on ajoute 40 parties d'hydroxyde d'aluminium (vendu sous le nom de marque de "Higilite" 10 par Showa Keikinzoku Co., Ltd.) ayant une taille moyenne des grains de 17  $\mu\text{m}$ , en agitant et on ajoute du phényltriméthoxysilane (vendu sous le nom de marque de "KBM-103" par Shin-Etsu Kagaku Co., Ltd.) et du dilaurate de dibutylétain, à raison respectivement de 1,0% et 0,2% par rapport au poids de l'hydroxyde d'aluminium pour 15 effectuer un traitement de couplage avec un silane de l'hydroxyde d'aluminium.

A la solution de styrène contenant l'hydroxyde d'aluminium ayant subi le traitement de couplage avec un silane, on ajoute 0,3 partie de peroxyde de benzoyle et 0,2 partie de peroxy- 20 benzoate de tert-butyle pour 100 parties de styrène et de plus 15 parties de polystyrène ayant une moyenne numérique du poids moléculaire de 150 000 pour 100 parties de styrène et on dissout. On ajoute la dispersion obtenue à 200 parties d'une solution aqueuse contenant 0,6 partie de polyvinylpyrrolidone en agitant 25 à 300 tr/min et on met en suspension.

On élève la température de la suspension de 80°C à 125°C en continu pendant 7 heures et on achève la polymérisation du styrène par chauffage de la suspension à 125°C pendant 1 heure.

On lave à l'eau les perles ainsi préparées et on les 30 sèche à l'air. Cinquante % des perles ont une taille moyenne des grains de 0,85 mm. La teneur en hydroxyde d'aluminium des perles de polymère est de 25,3% calculée à partir de la teneur en cendres. Ceci montre que 99,0% de l'hydroxyde d'aluminium ajouté sont contenus dans les perles de polymère.

Exemples 22 et 23

On répète le mode opératoire de l'exemple 21 si ce n'est que la quantité d'hydroxyde d'aluminium est de 150 parties ou de 300 parties et respectivement la quantité de la solution aqueuse à 0,3% de polyvinylpyrrolidone est de 250 parties ou 400 parties.

5 Cinquante % des perles de polymère ont une taille moyenne des grains de 1,07 mm dans le premier cas et de 1,23 mm dans le second cas. La teneur en hydroxyde d'aluminium des perles 10 de polymère est de 55,7% (valeur théorique : 56,4%) dans le premier cas et de 70,8% (valeur théorique : 72,1%) dans le second cas.

Exemples comparatifs 17 à 19

On répète les modes opératoires des exemples 21 à 23 si ce n'est que l'on n'ajoute pas de phényltriméthoxysilane ni 15 de dilaurate de dibutylétain (respectivement exemples comparatifs 17 à 19).

20 Cinquante % des perles de polymère obtenues dans l'exemple comparatif 17 ont une taille moyenne des grains de 2,5 mm et la teneur en hydroxyde d'aluminium est de 5,1 % (valeur théorique : 25,6%).

Dans les exemples comparatifs 18 et 19, comme la viscosité de chaque dispersion est élevée, il est impossible d'obtenir une dispersion uniforme dans l'eau et la polymérisation en suspension ne peut pas être achevée.

Exemples comparatifs 20 à 22

On reprend le mode opératoire des exemples 21 à 23 si ce n'est que l'on effectue la polymérisation sans addition de polystyrène (respectivement exemples comparatifs 20 à 22).

30 Cinquante % des perles de polymère obtenues ont une taille moyenne des grains de 0,47 mm dans l'exemple comparatif 20, de 0,63 mm dans l'exemple comparatif 21 et de 0,71 mm dans l'exemple comparatif 22. La teneur en hydroxyde d'aluminium est de 17,7% (valeur théorique 28,4%) dans l'exemple comparatif 20, de 44,8% (valeur théorique 59,8%) dans l'exemple comparatif 21 et 59,2% 35 (valeur théorique 74,8%) dans l'exemple comparatif 22.

Exemple comparatif 23

On effectue une polymérisation en suspension comme dans l'exemple 16 si ce n'est que l'on n'ajoute pas de phényltriméthoxysilane ni de dilaurate de dibutylétain; on obtient des 5 perles de polymère dont 50% ont une taille moyenne des grains de 2,15 mm avec une teneur en hydroxyde d'aluminium de 1,6% (valeur théorique : 28,9%).

Exemple 24

On effectue une polymérisation en suspension comme 10 dans l'exemple 23 si ce n'est que l'on utilise de l'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 1  $\mu\text{m}$  au lieu de l'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 17  $\mu\text{m}$ ; on obtient des perles de polymère dont 50% ont une taille moyenne des grains de 1,72 mm et dont la teneur en hydroxyde 15 d'aluminium est de 71,9% (valeur théorique : 72,1%).

Exemples 25 et 26

On effectue une polymérisation en suspension comme dans l'exemple 23 si ce n'est que l'on utilise de l'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 4  $\mu\text{m}$  au lieu 20 de l'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 17  $\mu\text{m}$  (exemple 25) ou que l'on utilise de l'oxyde ferrique ayant une taille moyenne des grains de 8  $\mu\text{m}$  au lieu de l'hydroxyde d'aluminium ayant une taille moyenne des grains de 17  $\mu\text{m}$  (exemple 26). Les perles de polymère obtenues dans chaque exemple ont 25 les propriétés suivantes :

<u>Exemple</u>	<u>Taille moyenne des grains</u> 50%; (mm)	<u>Teneur en charge*</u> (%)
25	1,63	70,8
26	1,47	69,2

\* La valeur théorique est 72,1%.

Exemple 27

On obtient de la même façon que dans l'exemple 23, si ce n'est que l'on utilise le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane au lieu du phényltriméthoxysilane, des perles de polymère dont 50% ont une taille moyenne des grains de 1,27 mm et dont la 35 teneur en hydroxyde d'aluminium est de 72,0% (valeur théorique: 72,1%).

Exemple 28

On effectue une polymérisation comme dans l'exemple 23 si ce n'est que l'on utilise du méthacrylate de méthyle au lieu de styrène, et que l'on utilise du polyméthacrylate de méthyle 5 ayant une moyenne numérique du poids moléculaire de 150 000 au lieu du polystyrène.

Les perles de polymère ainsi obtenues ont à 50% une taille moyenne des grains de 0,96 mm et leur teneur en hydroxyde d'aluminium est de 70,9%.

10 Exemple 29

Comme dans l'exemple 21, on chauffe le système en suspension à 125°C pendant une heure puis on refroidit à 90°C et on introduit comme agent gonflant un mélange d'isobutane et de n-butane (4/6 en volumes). On maintient le mélange obtenu à 15 cette température pendant 5 heures pour achever la polymérisation en suspension et après refroidissement on lave à l'eau les perles de polymère ainsi obtenues et on les sèche à l'air pour obtenir des perles de polystyrène expansibles ayant une teneur en agent gonflant de 6,3%.

20 Les perles de polystyrène expansibles ont à 50% une taille moyenne des grains de 0,88 mm et leur teneur en hydroxyde d'aluminium est de 23,5% (valeur théorique : 25,3%).

25 Lorsqu'on fait tremper les perles de polystyrène expansibles dans de l'eau bouillante pendant 2 minutes, on obtient des perles de polystyrène préexpansées ayant une masse volumique apparente de 30 g/l. On place ces perles de polystyrène préexpansées dans un moule (200 mm x 200 mm x 50 mm), et on moule par chauffage pendant 90 secondes avec de la vapeur d'eau sous une pression manométrique de 0,8 bar. Après 2 minutes de refroidissement, on 30 démoule l'article; c'est un élément expansé de bonne qualité ayant une masse volumique de 33 g/l.

35 Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

REVENTICATI ONS

1. Composition polymérisable contenant une charge minérale caractérisée en ce qu'elle comprend 90 à 20 % en poids d'un monomère vinylique et 10 à 80% en poids d'une charge minérale dispersée dans le monomère vinylique et de plus 0,1 à 5 % en poids par rapport à 5 la charge minérale d'un agent de couplage de type silane et 0,01 à 2 % en poids par rapport à la charge minérale d'un accélérateur de couplage avec un silane.
2. Composition polymérisable contenant une charge minérale caractérisée en ce qu'elle comprend 90 à 20 % en poids d'un monomère vinylique et 10 à 80 % en poids d'un charge minérale dispersée dans 10 le monomère vinylique et de plus 0,1 à 5 % en poids par rapport à la charge minérale d'un agent de couplage de type silane, 0,01 à 2 % en poids, par rapport à la charge minérale, d'un accélérateur de couplage avec un silane et 5 à 50 % en poids, par rapport au monomère vinylique, 15 d'un polymère vinylique qui est soluble dans le monomère vinylique au moins par chauffage.
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'on l'a préparée par mélange de la charge minérale, de l'agent de couplage de type silane et de l'accélérateur de couplage avec un 20 silane dans le monomère vinylique puis polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique en présence d'un amorceur de polymérisation jusqu'à ce que 5 à 45 % du monomère vinylique soient polymérisés pour que la viscosité à 20°C du système réactionnel soit ajustée entre 100 et 10 000 cP.
- 25 4. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'on l'a préparée par mélange de la charge minérale, de l'agent de couplage de type silane et de l'accélérateur de couplage avec un silane dans le monomère vinylique et addition du polymère vinylique pour ajuster la viscosité à 20°C entre 100 et 10 000 cP.
- 30 5. Procédé pour produire une particule polymère contenant 10 à 80 % en poids d'une charge minérale, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'une charge minérale, d'un agent de couplage de type silane, et d'un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère vinylique, l'addition d'un polymère vinylique qui est soluble

dans le monomère vinylique au moins par chauffage du mélange, pour préparer une composition mélangée ayant une viscosité à 20°C de 100 à 10 000 cP, l'introduction de la composition dans de l'eau contenant un stabilisant de suspension, puis le chauffage de la composition

5 pour effectuer la polymérisation en suspension du monomère vinylique.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'on ajoute un agent gonflant avant ou pendant la polymérisation en suspension.

7. Procédé pour produire une particule de polymère contenant 10 à 80 % en poids d'une charge minérale, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'une charge minérale, d'un agent de couplage de type silane et d'un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère vinylique, la polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique en présence d'un amorceur de polymérisation 15 jusqu'à ce que 5 à 45 % en poids du monomère vinylique soient polymérisés pour ajuster la viscosité du système réactionnel à 20°C entre 100 et 10 000 cP, l'introduction de la solution de polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique ainsi obtenue dans de l'eau contenant un stabilisant de suspension et le chauffage du mélange 20 obtenu pour effectuer la polymérisation en suspension du monomère vinylique n'ayant pas réagi.

8. Procédé pour produire une particule de polymère contenant 10 à 80 % en poids d'une charge minérale, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'une charge minérale d'un agent de couplage de 25 type silane et d'un accélérateur de couplage avec un silane dans un monomère vinylique, la polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique en présence d'un amorceur de polymérisation jusqu'à ce que 5 à 45 % en poids du monomère vinylique soient polymérisés pour ajuster la viscosité du système réactionnel à 20°C entre 100 et 30 10 000 cP, l'introduction en continu de la solution de polymérisation en masse préliminaire du monomère vinylique obtenue dans un réacteur de polymérisation en masse et l'achèvement de la polymérisation en masse du monomère vinylique n'ayant pas réagi dans le réacteur de polymérisation.

9. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'on ajoute un agent gonflant à la solution mélangée pendant ou après la polymérisation en suspension.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 1 à 4 caractérisée en ce que le monomère vinylique est le styrène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 caractérisé en ce que le monomère vinylique est le styrène.