

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 486 531

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 15343

⑤④ Procédé de préparation de copolymères de greffage par irradiation.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 2/02, 210/06, 210/18, 212/08; C 08 J 7/10.

②② Date de dépôt..... 10 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

⑦① Déposant : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES SA, résidant en France.

⑦② Invention de : Maurice Lemattre, Robert Roussel et René Wirth.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Antoinette Fourquet et/ou Michel Rieux, service Propriété industrielle, Société
chimique des charbonnages SA,
Tour Aurore, Cedex 05, 92080 Paris La Défense 2.

La présente invention concerne un procédé de préparation de compositions à base de styrène polymérisé. Elle a plus particulièrement pour objet un procédé de fabrication de copolymères greffés à base de styrène et d'un polymère caoutchouteux.

5 Le polystyrène est une matière thermoplastique qui grâce à la facilité avec laquelle il peut être obtenu et travaillé est largement utilisé dans l'industrie des plastiques. Malheureusement son emploi est limité par suite de son manque de tenue à la chaleur et de sa médiocre résistance au choc.

10 Afin d'améliorer ces propriétés on a proposé d'utiliser des copolymères de styrène avec d'autres monomères comme l'acrylonitrile ou les acrylates. On a aussi proposé d'utiliser des polymères greffés obtenus par polymérisation de styrène sur un polymère caoutchouteux. Comme polymères caoutchouteux on a proposé les homo- ou les copolymères de butadiène. Ce-
15 pendant étant donné que ces caoutchoucs insaturés sont très sensibles à l'oxydation et à l'action de la lumière on obtient des produits dont les propriétés physiques et mécaniques sont altérées.

Pour résoudre ce problème on a proposé de substituer aux caoutchoucs insaturés des caoutchoucs en grande partie saturés par exemple des caout-
20 choucs d'éthylène, propylène et des caoutchoucs d'éthylène, propylène et d'un monomère polyinsaturé. Cependant leur emploi présente de nombreuses difficultés en particulier, ces caoutchoucs faiblement insaturés ayant un faible taux de double liaison ne favorisent pas le greffage de styrène sur l'élastomère. On obtient alors des compositions qui présentent un
25 taux de greffage, c'est-à-dire un taux de polystyrène greffé sur l'élastomère très faible, au plus voisin de 2. Par ailleurs une observation au microscope permet de constater que les compositions obtenues sont constituées de gros globules de caoutchouc qui sont dispersés dans la composition sans aucune cohésion et dont la taille peut atteindre 10 à 15 mi-
30 crons. La composition obtenue avec une telle dispersion n'a pas une microstructure fine ce qui ne lui confère pas de bonnes propriétés optiques.

En dehors des problèmes décrits ci-dessus et qui concernent la tenue à la chaleur et au vieillissement, la résistance au choc, le taux de greffage de polystyrène, ainsi que la microstructure il est aussi nécessaire pour obtenir des compositions présentant des propriétés intéressantes de résoudre aussi le problème de la réticulation de l'élastomère :
35 lorsque l'on polymérise du styrène en présence des matériaux élastomères du type, éthylène-propylène comportant un monomère insaturé, on obtient des produits bruts greffés comprenant en particulier un copolymère greffé

formé par réaction du caoutchouc avec le styrène monomère et des motifs caoutchouteux constitués par des motifs "pontés" c'est-à-dire des motifs de caoutchouc reliés entre eux par des liaisons chimiques. La quantité de caoutchouc "ponté" est donnée par le taux de réticulation que l'on exprime par "l'indice de gonflement" qui est inversement proportionnel au taux de réticulation, ce qui signifie que plus l'indice de gonflement est faible, plus le taux de réticulation est élevé.

Pour résoudre ces problèmes on a proposé des procédés comportant des étapes réactionnelles sophistiquées du type : emploi de mélange de solvants spéciaux, oxydation partielle du caoutchouc avant greffage, polymérisation à étages multiples avec des étapes comportant des procédés de nature différente : masse, suspension. Toutes ces étapes réactionnelles ne sont pas satisfaisantes et conduisent en particulier à des polymères greffés qui présentent encore souvent un faible taux de greffage ainsi qu'un taux de réticulation médiocre et une microstructure grossière.

On a maintenant trouvé un procédé de préparation permettant d'obtenir des compositions de copolymères greffés qui ne présentent pas ces inconvénients.

La présente invention concerne un procédé de préparation de copolymères de greffage formés essentiellement à partir de styrène polymérisé en présence d'un terpolymère caoutchouteux d'éthylène, de propylène et d'une troisième composante caractérisé en ce qu'on polymérise en masse la solution caoutchouteuse de monomères puis on soumet le polymère obtenu à un traitement par irradiation.

La mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention permet d'obtenir des copolymères greffés présentant un taux de gel élevé compris entre 15 et 30 et le plus souvent compris entre 17 et 25 ainsi qu'un bon indice de gonflement compris entre 6 et 14, le plus souvent entre 8 et 12, cet indice dénotant une bonne réticulation de polymère caoutchouteux. Par ailleurs une observation microscopique des copolymères obtenus selon le procédé de l'invention permet de constater qu'ils présentent une bonne cohésion et une fine microstructure telle, qu'au moins 100 % des particules ont une taille inférieure à 2 microns. De plus la mise en oeuvre d'un tel procédé conduit à des copolymères qui présentent des caractéristiques mécaniques améliorées ainsi que de bonnes résistances au vieillissement et à la chaleur.

Selon une caractéristique importante du procédé de l'invention les copolymères de greffage ont non seulement immédiatement après leur fabrication de bonnes caractéristiques mécaniques mais de plus ces caractéris-

tiques mécaniques sont très peu altérées par des traitements mécaniques ultérieurs tels que le boudinage. Les taux de greffage et des indices de gonflement sont également très peu modifiées.

Selon l'invention on soumet à une première étape connue de polymérisation en masse un mélange de caoutchouc à base d'éthylène, de propylène et d'une troisième composante et de styrène. Cette étape de polymérisation en masse est suivie d'une seconde étape qui consiste à soumettre à un traitement d'irradiation le copolymère de greffage obtenu par polymérisation en masse. La troisième composante qui entre dans la composition du caoutchouc utilisé pour la fabrication des copolymères selon l'invention est choisie parmi l'hexadiène - 1,4 dicyclopentadiène, le tricyclopentadiène, le 5 - vinylnorbornène - 2, le 5 - éthylidènenorbornène - 2, le 5 - méthylène-norbornène 2, le 5-2 (propényl) norbornène - 2, le 5 (5-héxényl) norbornène - 2, le 4, 7, 8, 9 tétrahydro-indène et l'isopropylidène tétrahydro-indène. De préférence on utilise les caoutchoucs qui ont une teneur en éthylène de 19 à 73 % en poids, une teneur en propylène de 23 à 77 % et une teneur de 4 à 20 % en poids de la troisième composante.

La première étape de polymérisation en masse consiste à introduire dans un autoclave d'une part le caoutchouc à base d'éthylène, de propylène et de la troisième composante et d'autre part le styrène additionné éventuellement d'éthylbenzène. L'autoclave utilisé est muni d'un agitateur, d'un dispositif de chauffage et d'un système de refroidissement. Lorsque tous les réactifs ont été introduits dans l'autoclave, on chauffe sous agitation le mélange réactionnel à une température voisine de 40°C pendant trois heures de façon à réaliser la dissolution du caoutchouc dans les autres réactifs. Les quantités de réactifs mis en oeuvre sont variables. Le styrène et l'éthylbenzène sont utilisés dans des rapports pondéraux $\frac{\text{éthylbenzène}}{\text{styrène}}$ compris entre 0 et 12 %, le caoutchouc étant mis en oeuvre dans des rapports pondéraux $\frac{\text{styrène}}{\text{caoutchouc}}$ compris entre 6 et 20 et de préférence entre 7 et 13. Après l'étape de dissolution on ajoute les additifs classiques utilisés dans les procédés de polymérisation en masse : antioxydants tel que 2,6 di-tertio-butyl-para-cresol, 2-2' méthylène bis (4 méthyl 6 ter butylphénol), octadécyl 3- (3,5 di terbutyl-4 hydroxyphényl) propionate, tri (2 méthyl-4 hydroxy-5 tertibutyl phényl) butane, initiateurs de polymérisation tel que peroxyde de ditertiobutyl ou peroxyde de benzoyle. Tous ces additifs sont utilisés en faible quantité : au plus 0,5 % en poids par rapport au styrène pour ce qui concerne les antioxydants, au plus 0,272 % en poids pour les initiateurs de polymé-

risation. La polymérisation est conduite à une température comprise entre 80 et 160°C pendant une durée d'environ 8 heures. Après polymérisation le polymère obtenu est soumis à un traitement thermique puis dévolatilisé et granulé.

5 Selon l'invention, le copolymère de greffage obtenu après la première étape de polymérisation en masse est soumis à un traitement d'irradiation à l'aide de rayonnements gamma, X ou électroniques. La durée du rayonnement est variable et dépend de l'intensité de rayonnement. Selon l'invention on utilise de préférence un rayonnement d'électrons permettant de soumettre les copolymères à des doses d'irradiation pouvant atteindre 20 Mégarads pendant quelques secondes. Le rad étant l'unité de dose qui correspond à 100 électron-volts par gramme.

10 Les co-polymères de greffage obtenus selon le procédé de l'invention présentent de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'un bon comportement à la chaleur et au vieillissement. L'ensemble de ces propriétés permet l'utilisation de ces co-polymères greffés dans les domaines d'application où l'on exige d'excellentes propriétés mécaniques et physiques, une bonne stabilité au vieillissement et au chauffage et un excellent aspect de surface des pièces finies moulées à l'aide de ces co-polymères.

20 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

Exemple 1

Un réacteur utilisé pour la polymérisation en masse muni d'un système d'agitation, d'un dispositif de chauffage et d'un système de refroidissement est rempli :

25 de 82,3 parties en poids de styrène,
de 8,2 parties en poids d'éthyl-benzène,
et de 9 parties en poids d'un élastomère

constitué de 55 % d'éthylène, 54 % de propylène et 9 % d'éthylidène-norbornène et présentant une viscosité $ML_1 + 8$ à 126 ° C = 60.

30 Le mélange réactionnel est agité à 40°C pendant 3 heures. On ajoute ensuite 0,435 parties en poids d'antioxydant constitué de di tertio-butyl-para cresol et 0,1 partie en poids de peroxyde de ditertio-butyl. Le mélange réactionnel est ensuite soumis à un chauffage par paliers de façon à ce que sa température finale atteigne 145°C au bout de 7 heures 50.

35 Après cette phase de chauffage on obtient 81,5 parties de matières solides que l'on traite à chaud à 225°C pendant 1 heure 50. Après dévolatilisation qui consiste à soumettre le polymère à un traitement thermique à une température comprise entre 200 et 250°C sous une pression de 700-750 mm de Hg le polymère est ensuite granulé.

- 5.-

La résistance au choc est déterminée selon la norme ASTM D 256-73.

Le Point Vicat est déterminé selon la norme ASTM D 1525-76 : il permet d'exprimer le point de ramollissement suivant la pression.

L'indice de fusion qui exprime la fluidité du produit est déterminé
5 selon la norme ATSM D 1238-73.

Le taux de gel qui exprime le taux de greffage c'est-à-dire la quantité de polystyrène greffé sur l'élastomère est déterminé en agitant à froid dans du toluène, le co-polymère greffé puis en centrifugeant l'ensemble ce qui permet de déterminer la quantité de gel insoluble dans le
10 toluène. La masse sèche du polymère insoluble est déterminée en traitant sous vide le gel obtenu précédemment : le pourcentage de gel par rapport à la prise d'essai exprime le taux de gel.

L'indice de gonflement qui permet d'exprimer le taux de réticulation est égal au rapport de la masse de gel à la résine sèche.

15 Le polymère obtenu présente une granulométrie telle que 100 % ont une dimension inférieure à 2 microns. La répartition granulométrie est déterminée selon la technique de microscopie électronique décrite par KATO dans J. Electro Micros 14 1965 (20) et qui consiste à utiliser le tetroxyde d'osmium comme révélateur.

20 Le polymère obtenu est soumis à un rayonnement électronique à l'aide d'un accélérateur qui présente les caractéristiques suivantes.

Puissance : 7,4 KW, 6,2 Millions électro-volts ; durée irradiation :
10 secondes pour un kg de polymère soumis à un rayonnement de 1 mégarad.

25 Le tableau 2 indique les propriétés des produits obtenus après des doses d'irradiation différentes.

Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

	Pt Vicat (°C) 1 kg/50°C/h	Indice de fusion sous 5 kg à 200°C (gr/10mn)	Résistance au choc kg x cm/cm	Taux de gel	Indice de gonflement	Granulométrie (microns)
30						100 % < 2
35	104	5,5	6,3	9	15,6	75 % < 1,5 50 % < 1

TABLEAU 2

	Dose Irradiation	Point Vicat	Indice de fusion	Résistance au choc	Taux de gel	Indice de gonflement	Granulométrie (microns)
5	5 Mégarad	105	4,9	6,1	13	12,8	100 % < 2 70 % < 1,5 50 % < 1
10	10 Mégarad	104	3,9	5,8	22,7	10,4	100 % < 2 70 % < 1,5 45 % < 1,2
15	20 Mégarad	104	3,8	5,5	24,4	9,7	100 % < 2 65 % < 1,5 45 % < 1,2

Ce tableau permet de constater que les produits irradiés présentent un meilleur taux de gel, un indice de gonflement amélioré, une morphologie plus fine que les produits décrits dans le tableau 1 tout en conservant une bonne résistance au choc.

On soumet ensuite d'une part les produits non irradiés (propriétés décrites dans le tableau 1) et d'autre part les produits irradiés (propriétés décrites dans le tableau 2) à un boudinage à l'aide d'un appareil vendu sous le nom KO-MALAXEUR par la société BUSS (type PR 40). Le tableau 3 résume les propriétés des produits après boudinage.

TABLEAU 3

	Origine produit	Pt VICAT	Indice de fusion	Résistance au choc	Taux de gel	Indice de gonflement
30	Produit non irradié dont les propriétés sont décrites dans le tableau 1	104,5	7,6	2,1	3,6	16,9
35	Produit irradié dont les propriétés sont décrites dans le tableau 2.					
40	Irradié à 10 Mégarad	104,5	5,5	6,1	20,4	10,8
	Irradié à 20 Mégarad	104,5	5,8	5,4	22,6	10,0

Le tableau 3 montre que seules les propriétés des produits irradiés sont peu altérées même après boudinage.

Exemple 2

L'exemple 1 est répété mais en utilisant des terpolymères d'éthylène de propylène et de diène différents de celui mis en oeuvre dans l'exemple 1. Le tableau 4 indique la nature des terpolymères mis en oeuvre les propriétés des produits obtenus. Les quantités des réactifs mis en oeuvre sont les mêmes que celles utilisées dans l'exemple 1, sauf que l'essai 3 est réalisé sans antioxydant.

Les produits obtenus sont ensuite comme dans l'exemple 1 soumis à une irradiation électronique à l'aide du même appareil que celui décrit dans l'exemple 1.

Le tableau 5 indique les propriétés des produits irradiés soumis à une irradiation de 10 Mégarads.

15 TABLEAU 4

N° ESSAI	1	2	3
20 Nature terpoly- mère	6,5 % éthylidène norbornène 65 % éthylène Viscosité Mooney ML 1+8 126°C = 70	11 % éthylidène norbornène 45 % propylène Viscosité Mooney ML 1+4 100°C = 90	9 % éthylidène norbornène 55 % éthylène Viscosité Mooney ML 1+8 126°C = 50
25 Pt VICAT (°C)	104,5	106,5	105,5
30 Indice de fusion	5,4	5,2	5,2
Résistance au choc	7,3	8,7	8,7
35 Taux de gel	12,6	6,4	7,1
Indice de gonflement	16,6	18,2	18,2
40 Granulo- métrie (microns)	100 % < 2 60 % < 1,5 30 % < 1	100 % < 2 50 % < 1,5 20 % < 1	100 % < 2 70 % < 1,5 25 % < 1

TABLEAU 5

	PRODUIT	PRODUIT ESSAI N° 1	PRODUIT ESSAI N° 2	PRODUIT ESSAI N° 3
5	Pt VICAT (°C)	104,5	105,5	104,5
10	Indice de fusion	4,8	4,9	4,7
	Résistance au choc	6,6	7,6	8,1
15	Taux de gel	15,3	16,3	17,8
	Indice de gonflement	11,8	9,8	10
20	Granulo- métrie (microns)	100 % < 2 70 % < 1,5 50 % < 1	100 % < 2 65 % < 1,5 45 % < 1,2	100 % < 2 70 % < 1,5 45 % < 1

REVENdicATIONS

1/ Procédé de préparation de copolymères de greffage formés essentiellement à partir de styrène polymérisé en présence d'un terpolymère caoutchouteux d'éthylène, de propylène et d'une troisième composante caractérisé en ce que l'on polymérise en masse la solution caoutchouteuse de monomères puis on soumet le polymère obtenu à un traitement par irradiation.

2/ Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le traitement d'irradiation est effectué à l'aide de rayons γ , X ou électronique.