

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 14651

(54) Composition de résine styrénique pouvant être expansée et son procédé de production.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 25/08; C 08 J 9/18; C 08 K 5/54.

(22) Date de dépôt..... 28 juillet 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 29 juillet 1980, n° 104539/80; 19 septembre 1980, n° 131323/80; 2 avril 1981, n° 50428/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 5-2-1982.

(71) Déposant : Société dite : HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Hatuo Sugitani, Takeo Kudo, Yoshiyuki Mukoyama et Hiromasa Kawai.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

"Composition de résine styrénique pouvant être expansée et son procédé de production."

5 L'invention concerne une composition de résine styrénique pouvant être expansée, ayant une excellente résistance à la chaleur et procédé de production d'une telle composition.

On connaît une résine styrénique contenant de 1 à 20 % en poids d'un agent gonflant facilement volatil, tel que le propane, le butane, le pentane, le chlorure de méthyle, le
10 dichloromonofluorométhane ou un agent similaire. Lorsqu'on chauffe une telle résine styrénique pouvant être expansée avec de la vapeur d'eau ou un produit similaire, elle se gonfle en produisant un grand nombre de petites cellules fermées, permettant la production d'articles en résine styrénique
15 cellulaire ayant la forme correspondant au moule utilisé, en employant un moule fermé ou un procédé de moulage par extrusion. De tels articles cellulaires moulés sont utilisés comme récipients pour aliments, comme matière absorbant les chocs, comme matière isolante de la chaleur, comme flotteur
20 et pour des usages similaires. Cependant, étant donné qu'on utilise une résine polystyrénique en tant que constituant principal, le produit cellulaire possède une mauvaise résistance à la chaleur et ne maintient pas sa forme d'origine, par suite du rétrécissement, lorsqu'on l'expose à une température supérieure à 100°C pendant un temps assez long.
25

On a fait de nombreuses propositions pour améliorer la résistance à la chaleur. Par exemple, on a proposé un mélange avec un polymère tel que le polyéthylène, le polypropylène, le poly(phénylène éther), ou des produits similaires;
30 la copolymérisation avec l'anhydride maléique (Brevet britannique N° 1 352 563); l'utilisation de l'huile de silicone; l'addition d'un agent réticulant; et des mesures similaires. Cependant, les compositions de résine pouvant être expansées
35 résultantes, obtenues par les propositions ci-dessus, présentaient l'inconvénient que le degré d'expansion n'était pas suffisant et la résistance à la chaleur restait néanmoins insuffisante.

L'invention a pour objet une composition de résine

styrénique pouvant être expansée et des procédés pour produire ces compositions qui suppriment les inconvénients précités.

L'invention a pour objet une composition de résine styrénique pouvant être expansée comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un ou plusieurs groupes de formule :

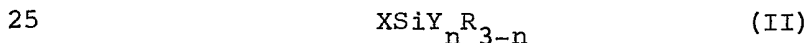


où R désigne un groupe organique monovalent inerte; Y désigne un groupe hydrolysable; et n désigne un nombre entier de 1 à 3, et un agent gonflant, et si nécessaire, un ou plusieurs composés organosilane contenant au moins deux groupes hydrolysables dans leur molécule.

L'invention a également pour objet un procédé pour produire une composition de résine styrénique pouvant être expansée, comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un ou plusieurs groupes de formule :



où R désigne un groupe organique monovalent inerte; Y est un groupe hydrolysable; n est un nombre entier de 1 à 3, et un agent gonflant, comprenant la polymérisation en suspension d'au moins un monomère styrénique et d'au moins un monomère vinylique autre que le monomère styrénique, contenant un composé de formule :



où X est un groupe organique ayant au moins une double liaison copolymérisable; Y, R et n ayant la signification ci-dessus indiquée, en un milieu aqueux, pour obtenir une résine styrénique, et en imprégnant la résine styrénique avec un agent gonflant, pendant ou après la fin de la polymérisation, pour obtenir la composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules.

L'invention a également pour objet un procédé pour produire une composition de résine styrénique pouvant être expansée, comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un groupe de formule :



où R désigne un groupe organique monovalent; Y désigne un

groupe hydrolysable; n est un nombre entier de 1 à 3, et un agent gonflant, comprenant la mise en oeuvre d'une polymérisation en suspension, en un milieu aqueux, d'une solution de polymère comprenant au moins un polymère styrénique et au moins un monomère styrénique et/ou un monomère vinylique, où un composé de formule :



où X désigne un groupe organique contenant au moins une double liaison copolymérisable, Y, R et n ayant la définition ci-dessus indiquée, est compris comme partie constituant ledit polymère styrénique et/ou comme partie du dit monomère vinylique, et en imprégnant la résine styrénique résultante avec un agent gonflant pendant ou après la fin de la polymérisation pour fournir la composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules.

Selon l'invention, l'expression "résine styrénique" englobe les homopolymères et les copolymères des monomères styréniques, et les copolymères de monomères styréniques avec un ou plusieurs monomère(s) vinylique(s). Les résines styréniques peuvent être utilisées seules ou sous forme de mélanges.

Les monomères styréniques englobent le styrène, les styrènes substitués tels que le α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le chlorostyrène, le tert.-butylstyrène et les composés similaires. Les monomères styréniques peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Une petite quantité de divinylbenzène peut être utilisée avec un ou plusieurs monomères styréniques.

L'expression "monomères vinyliques" signifie les monomères de séries styréniques autres que ceux ci-dessus mentionnés, par exemple les composés vinylcyanisés tels que l'acrylonitrile, les esters d'acide acrylique tels que le méthylacrylate, l'éthylacrylate, le butylacrylate, l'hydroxyéthylacrylate, etc.; les esters d'acide méthacrylique tels que le méthylméthacrylate, l'éthylméthacrylate, le butylméthacrylate, l'hydroxyéthylméthacrylate, etc.; les anhydrides d'acides carboxyliques non saturés et leur mono- ou dialkyl-esters tels que l'anhydride maléique; un composé de formule

(II) mentionné ci-dessus; l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les composés similaires. Les monomères vinyliques peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou de plus de deux.

5 Considérant le degré d'expansion, le collage au moule, des articles moulés, l'aspect de surface des articles moulés, les cycles de fabrication, il est préférable d'utiliser une résine styrénique dans laquelle la teneur en styrène ou en ses dérivés substitués est égale ou supérieure à 50 % en
10 poids.

 Les résines styréniques doivent contenir le groupe de formule (I) lié chimiquement dans sa structure moléculaire. Le groupe de formule (I) est contenu dans la structure moléculaire de la résine styrénique de préférence en une quantité de 0,03 à 20 % en poids et plus avantageusement de 0,05
15 à 10 % en poids. Au cas où cette teneur est trop faible, par exemple inférieure à 0,03 % en poids, la résistance à la chaleur des articles expansés n'est pas améliorée, et lorsque cette teneur est trop élevée, telle que par exemple supérieure à 20 % en poids, le degré d'expansion diminue notablement
20 et rend le moulage par expansion au moyen de la vapeur d'eau difficile. Afin d'obtenir les mêmes propriétés en ce qui concerne le comportement au moulage et l'aptitude au moulage de mousse que celle des polystyrènes mousse classiques et pour améliorer la résistance à la chaleur des articles
25 expansés, il est préférable d'utiliser une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire le groupe de formule (I) en une quantité de 0,03 et de préférence 0,05 à 5 % en poids. Il est encore plus préférable d'utiliser une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire le
30 groupe de formule (I) en une quantité de 5 à 20 % en poids, afin d'améliorer de façon remarquable la résistance à la chaleur et la résistance au solvant, bien que le comportement au moussage et l'aptitude au moulage de mousse puissent être légèrement diminués.

35 Dans la formule (I), on peut citer comme exemples préférés de groupe Y hydrolysable, un groupe alcoxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone, tels que méthoxy, éthoxy, butoxy, etc.; un groupe acyloxy ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

tel que formyloxy, acétoxy, propylénoxy, etc.; un groupe hydroxyimino ayant de 1 à 14 atomes de carbone tel que $-\text{ON} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{ON} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{ON} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, etc.; un groupe alkylamino ou arylamino tel que $-\text{NHCH}_2$, $-\text{NHC}_2\text{H}_5$, $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, etc. Lorsque n désigne le nombre 2 ou 3, Y peut désigner le même substituant ou un substituant différent.

Comme exemples de groupe organique monovalent inerte R, on peut citer un groupe d'hydrocarbure ayant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, tétradécyle, octadécyle, etc., un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alcaryle, par exemple un groupe phényle, un groupe naphtyle, un groupe benzyle, un groupe tolyle, un groupe xyle, et des groupes similaires.

En ce qui concerne le procédé pour introduire le groupe de formule (I) dans la résine styrénique, on peut utiliser les méthodes suivantes.

(1) Dans le cas de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères styréniques ou de monomères styréniques et d'un ou plusieurs monomères différents tels que les monomères vinyliques, un composé de formule :



où X, Y, R et n ont la signification ci-dessus indiquée, est copolymérisé comme monomère vinylique avec un monomère styrénique. En ce qui concerne le procédé de polymérisation, on peut utiliser la polymérisation en suspension, la polymérisation en masse, la polymérisation en solution et des techniques similaires.

Dans la formule (II), le groupe X ci-dessus mentionné, contenant une double liaison copolymérisable, est par exemple, un groupe alcényle ayant de préférence de 2 à 6 atomes de carbone tel qu'un groupe vinyle, un groupe allyle, un groupe butényle, etc.; un groupe cycloalkyle tel qu'un groupe cyclohexényle, un groupe cyclopentadiényle, un groupe cyclohexadiényle, etc.; un groupe acyloxyalkyle insaturé tel qu'un groupe χ -méthacryloxypropyle, etc.; un groupe acyloxyalcoxy insaturé tel qu'un groupe χ -méthacryloxy-éthylpropyle éther; un groupe de formule:

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$, etc. Parmi ces groupes, on préfère plus particulièrement le groupe acyloxyalkyle non saturé tel qu'un groupe γ -méthacryloxypropyle et le groupe acryloxyalcoxy insaturé tel qu'un groupe γ -méthacryloxypropyle éther.

Parmi les composés de formule (II), on préfère les composés de formule :



où X' désigne le même groupe alcényle ou le même groupe acyloxyalkyle insaturé que ceux définis ci-dessus en X; et Y' désigne le même groupe alcoxy qu'indiqué ci-dessus pour le groupe Y.

Comme exemples de composés organosilane de formule (II), préférés, on peut citer le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le γ -méthacryloxypropyltriéthoxysilane, le γ -méthacryloxyéthylpropyléther triméthoxysilane, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Comme exemples d'inducteurs de polymérisation préférés, on peut citer les peroxydes organiques tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dichlorobenzoyl, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-tert.-butyle, le 2,5-di(peroxybenzoate)-hexyne-3, le 1,3-bis(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzène, le peroxyde de lauroyle, le tert.-butyl peracétate, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexyne-3, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexane, le perbenzoate de tert.-butyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde méthylcyclohexanone et les composés similaires; les composés des séries azoïques telles que l'azo-bis-isobutyronitrile, le diméthylazodiisobutyrate, et les composés similaires. Ces inducteurs de polymérisation peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélanges. La quantité d'inducteur de polymérisation utilisée dépend de la nature du monomère vinylique utilisé et du poids moléculaire du polymère envisagé, et il est préférable d'utiliser de 0,1 à 4 % en poids du poids total du monomère styrénique et de monomère vinylique.

Lorsque la réaction est réalisée sous forme de polymérisation en suspension, utilisant un milieu aqueux, on peut ajouter au système de polymérisation un agent dispersant tel qu'un phosphate difficilement soluble, un colloïde protecteur

haut polymère soluble dans l'eau et des composés similaires.

Comme exemples de phosphates difficilement solubles, on peut citer le phosphate tricalcique, le phosphate de magnésium, etc. Il est préférable d'utiliser un phosphate difficilement soluble en une quantité de 0,01 % en poids ou plus basé sur le poids total de matières présentes dans le système de polymérisation.

Comme exemples de colloïdes protecteurs hauts polymères solubles dans l'eau, on peut citer l'alcool polyvinylique, les dérivés cellulosiques solubles dans l'eau tels que l'alkyl-cellulose, l'hydroxyalkylcellulose, la carboxyalkylcellulose, etc.; le polyacrylate de sodium et les composés similaires. Il est préférable d'utiliser un colloïde protecteur soluble dans l'eau en une quantité de 1 à 0,001 % en poids du poids total des matières présentes dans le système de polymérisation.

Il est en outre possible d'ajouter un ou plusieurs agents de surface anioniques, des sels inorganiques solubles dans l'eau et des composés similaires.

Lorsque la polymérisation est mise en oeuvre en solution, on peut utiliser un solvant organique tel que l'éthylène, le toluène, ou un solvant organique usuel similaire.

(2) Au moins une résine styrénique, n'ayant pas de groupe représenté par la formule (I) mais produite de la façon mentionnée au paragraphe (1), ci-dessus, et au moins un composé de formule (II) sont traités mécaniquement, par exemple, par broyage intensif, pétrissage accompagné de cisaillement, tranchage, ou par des actions similaires, de façon à faire réagir les radicaux libres produits dans la résine styrénique avec les doubles liaisons dans le composé de formule (II). En outre, on peut traiter une résine styrénique de façon à produire des radicaux libres auxquels on peut greffer un composé de formule (II).

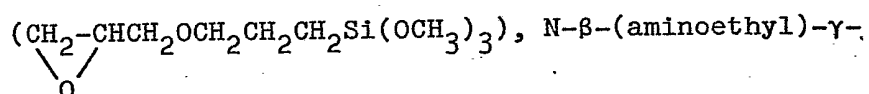
(3) Au moins un composé de formule :



où X'' est un groupe réactif comprenant un groupe fonctionnel tel qu'un groupe carboxyle, un groupe hydroxyle, un groupe amide, un groupe époxy ou un groupe similaire, (par exemple

un groupe époxy, un groupe amino, etc.); Y, R et n ont la signification ci-dessus définie, est greffé sur une résine styrénique ayant des groupes fonctionnels tels qu'un groupe carboxy, un groupe hydroxy, un groupe amide, un groupe époxy et des groupes similaires (par exemple un copolymère anhydride maléique-styrène, un copolymère acide méthacrylique-styrène, un copolymère styrène- β -hydroxyméthacrylate, un copolymère acrylamide-styrène, etc.).

Comme exemples de composés de formule (IV) on peut citer le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane



aminopropyltriméthoxysilane ($\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$),
 γ -aminopropyltriéthoxysilane ($\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$), etc.

On peut mettre en oeuvre la réaction, par exemple, en ajoutant le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane à un copolymère acide méthacrylique-styrène, dans un solvant ayant un point d'ébullition élevé tel que le toluène, le xylène ou un solvant similaire et en chauffant à 80°C ou au-dessus (pas au-dessus du point d'ébullition du solvant utilisé) avec agitation.

(4) On met en suspension dans l'eau du polystyrène ou des particules de copolymère styrénique, on chauffe avec agitation et on fait réagir avec un ou plusieurs monomères styréniques, avec d'autres monomères copolymérisables, avec des composés de formule (II) et en présence de catalyseurs de polymérisation pour introduire les groupes de formule (I) dans le polymère. Dans ce cas les techniques décrites sous le paragraphe (1) ci-dessus peuvent être appliquées.

(5) On dissout une résine styrénique ayant des groupes de formule (I), obtenue par le procédé (1) ci-dessus dans un monomère styrénique et on met en oeuvre la polymérisation par suspension, en masse, en solution ou par des techniques similaires pour produire un polymère. On peut mettre en oeuvre la polymérisation de la même façon que décrit au paragraphe (1) ci-dessus.

La composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules, peut être produite par polymérisation en suspension d'au moins un monomère styrénique et d'au moins un monomère vinylique contenant un
5 composé de formule (II) en milieu aqueux, pour obtenir une résine styrénique que l'on imprègne avec un agent gonflant pendant ou après la fin de la polymérisation.

La polymérisation peut être mise en oeuvre de préférence à une température d'environ 50°C au point d'ébullition du
10 milieu aqueux tel que l'eau.

La quantité de composé de formule (II) est réglée de façon que la quantité du groupe de formule (II) dans la résine styrénique soit de préférence de 0,03 à 20 % en poids et plus avantageusement de 0,05 à 10 % en poids. Le composé de
15 formule (II) peut être ajouté au système de polymérisation, à n'importe quel moment pendant la polymérisation ou avant la polymérisation. On peut ajouter aux particules de polymère styrénique en suspension dans un milieu aqueux, un ou plusieurs monomères vinyliques comprenant un ou plusieurs composés de
20 formule (II).

On peut également produire la composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules, en conduisant la polymérisation en suspension dans un milieu aqueux, d'une solution de polymère comprenant un polymère styrénique et au moins un monomère vinylique, un composé
25 de formule (II) étant inclus comme partie du composant constituant ledit polymère styrénique et/ou comme partie dudit monomère vinylique, et en imprégnant la résine styrénique avec un agent de gonflement pendant ou après la fin de la polymérisation. Dans ce cas, la quantité de groupe de formule (I)
30 dans la résine styrénique peut être ajustée de préférence dans la gamme de 0,03 à 20 % en poids en contrôlant la quantité de composé de formule (II) ajoutée. En outre, il est préférable de choisir un rapport du polymère styrénique (A) au monomère vinylique (B) dans l'intervalle $(A)/(B) = 5/95$ à $60/40$
35 (rapport en poids). Lorsque le rapport est en dehors de l'intervalle ci-dessus mentionné, il y a une tendance de rendre difficile une suspension stable de la solution de polymère dans le milieu aqueux.

La solution de polymère peut être obtenue par polymérisation en masse d'un ou plusieurs monomères styréniques et d'un ou plusieurs monomères vinyliques contenant au moins un composé de formule (II) pour réaliser une conversion de 5 à 60 % en poids, et de préférence de 10 à 50 % en poids. La solution de polymère résultante est ensuite soumise à une polymérisation en suspension dans un milieu aqueux.

Les conditions de la polymérisation en suspension mentionnées ci-dessous sous le paragraphe (1) peuvent également être appliquées à cette polymérisation en suspension.

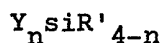
Selon les procédés ci-dessus indiqués, la composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, peut de préférence être obtenue sous la forme de perles ou de particules.

L'agent gonflant utilisable selon l'invention possède un point d'ébullition inférieur au point de ramollissement de la résine styrénique, qui est l'autre composant de la composition selon l'invention, et il n'est pas soluble ou il est faiblement soluble dans la résine styrénique.

Comme exemples d'un tel agent gonflant on peut citer des hydrocarbures aliphatiques tels que le propane, le butane, le pentane, etc.; les hydrocarbures alicycliques tels que le cyclobutane, le cyclopentane, etc.; les hydrocarbures halogénés tels que le chlorure de méthyle, le dichlorodifluorométhane, le trichlorométhane, le trichloro-éthane, le trichloréthylène, etc. L'agent gonflant, seul ou sous forme de mélange, peut de préférence être utilisé en une quantité de 1 à 20 % en poids du poids de la résine styrénique.

Lorsqu'on utilise comme agent gonflant le propane et/ou le butane, il est préférable d'utiliser une petite quantité de solvant pour le polystyrène ou un copolymère styrénique. Comme exemples d'un tel solvant, on peut citer le dichlorure d'éthylène, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, etc.

Le composé organosilane ayant au moins deux groupes hydrolysables, que l'on peut, si l'on désire, ajouter à la composition selon l'invention, peut être représenté par la formule :



(V)

où Y a la signification ci-dessus indiquée; R' est un groupe organique monovalent tel qu'un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un groupe aryle, un groupe aralkyle, un

5 groupe alcanol ou un groupe similaire, ou un groupe copolymérisable contenant des doubles liaisons tel qu'un groupe alcényle, ayant de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle, un groupe acyloxyalkyle non saturé, un groupe acyloxyalcoxy non saturé, un groupe de formule

10 $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_2OCH_2CH(OH)CH_2O(CH_2)_2-$, ou un groupe similaire et R' a de préférence la même signification que R définie dans la formule (I); et n est un nombre entier de 2 à 4. Le composé de formule (V) peut de préférence être utilisé en une quantité de 20 % en poids ou en une quantité

15 moindre basée sur le poids de la résine styrénique. Le composé de formule (V) est efficace comme améliorant auxiliaire de la résistance à la chaleur de la composition de résine styrénique pouvant être expansée. Comme exemples de composés de formule (V) on peut citer le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle,

20 le silicate de propyle, le méthyltriméthoxysilane, l'éthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le méthyléthylldiméthoxy-silane, le méthyléthylldiéthoxysilane, l'octyltriéthoxysilane, et les composés similaires.

25 Comme procédé d'imprégnation de la résine styrénique ayant des groupes de formule (I), avec un agent gonflant, on peut utiliser un procédé d'imprégnation de particules de résine styrénique (obtenues par polymérisation en suspension) ou des pastilles suspendues dans un milieu aqueux avec un agent

30 gonflant, par compression, un procédé de pétrissage de résine styrénique précitée avec un agent gonflant, un procédé d'immersion de la résine styrénique précitée dans un agent gonflant (à l'état liquide) et des procédés similaires. En outre, on peut imprégner la résine styrénique précitée avec un agent

35 gonflant par compression pendant la polymérisation en suspension, de préférence que la conversion des gaz atteint 50 % en poids ou plus.

Le composé de formule (V) ayant au moins deux groupes

hydrolysables peut être mélangé avec la résine styrénique, au moment de l'imprégnation avec l'agent gonflant, ensemble avec l'agent gonflant après la polymérisation ou pendant la polymérisation ou bien peut être mélangé avec la résine styrénique
5 séparément pendant la polymérisation ou après la polymérisation, suivie par l'imprégnation avec l'agent gonflant ou inversement.

La composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, peut contenir un ou plusieurs autres
10 additifs conventionnels, tels que pigments, retardateurs de flamme, antioxydants, agents antistatiques, etc.

On peut mettre en oeuvre le moussage de la composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, avec chauffage et/ou sous pression réduite. On peut appliquer
15 à la composition selon l'invention tous les procédés classiques de moussage et de moulage-expansion de résines styréniques, largement utilisés industriellement. Par exemple, lorsque la résine se trouve sous forme de particules, on fait mousser ces particules provisoirement au moyen de la vapeur d'eau, suivi
20 par le moussage au moyen de la vapeur d'eau dans une machine de moulage pour obtenir des mousses. On peut également produire des mousses en utilisant une machine de moussage par extrusion.

Le degré d'expansion de la composition de résine styrénique pouvant être expansée, peut être choisi de degrés faibles
25 à degrés élevés.

Les articles de mousse obtenus à partir de la composition de résine styrénique pouvant être expansée, ont une excellente résistance à la chaleur. La raison pour cela semble être
30 le fait que le groupe de formule (I) chimiquement lié au polymère ou le composé organosilane de formule (V) dispersé dans ledit groupe de formule (I) et la résine styrénique provoquent une réaction de réticulation avec le chauffage pour donner le polymère sous forme de gel. Cette réaction de réticulation se
35 produit rarement au cours de moulage de mousse ordinaire. Pour cela, il ne se produit pas une diminution de la mousse due à la réticulation et ainsi la production d'articles fortement moussés devient facile. Ceci constitue l'une des caractéristiques importantes de la composition selon l'invention. En vue

de renforcer cette caractéristique, il est préférable de traiter la composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, avec de l'eau ou avec de la vapeur d'eau avant le moulage ou avant de réaliser le moulage à la vapeur d'eau.

La réaction de réticulation qui a lieu dans les articles de mousse dépend de la température. La réaction de réticulation progresse graduellement à une température inférieure à 100°C, tandis qu'elle progresse rapidement en fonction de la température, au-dessus de 100°C. Pour cela, les articles moulés résultants ne nécessitent pas un traitement spécial pour communiquer la résistance à la chaleur, mais deviennent résistants à la chaleur selon les conditions d'utilisation. Cependant dans certains cas, les articles moulés sont de préférence soumis à un traitement thermique (quelquefois par traitement avec de l'eau avec de la vapeur d'eau suivi par un traitement par la chaleur) avant l'utilisation, selon l'utilisation à laquelle ils sont destinés. Dans tous les cas, la résistance à la chaleur des articles de mousse produits à partir de la composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, est supérieure à celle des articles de mousse obtenus à partir d'une résine styrénique pouvant être expansée classique, bien qu'il y ait des différences qui dépendent du degré d'expansion. En outre, lorsque les articles sous forme de mousse sont traités à la chaleur, on améliore également la résistance aux solvants des articles résultants.

On peut résumer les caractéristiques ci-après de la composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention :

(a) un procédé classique de moulage de mousse utilisant la vapeur d'eau peut être appliqué à la composition selon l'invention.

(b) On peut traiter les articles de mousse en utilisant après le moulage un procédé classique.

(c) Lorsque les articles en mousse sont chauffés à des températures élevées, de façon naturelle ou de façon forcée, il ne se produit pas de rétrécissement contrairement aux articles de mousse classiques.

(d) Lorsqu'on soumet les articles de mousse à un traitement

thermique, ils présentent une excellente résistance à la déformation thermique ainsi qu'aux solvants.

(e) La composition de résine styrénique pouvant être expansée, en particulier sous forme de perles ou de particules, peut donner, immédiatement après la production, des articles de mousse ayant un nombre suffisant de cellules uniformes, même si on les a fait mousser provisoirement sans vieillissement, suivi par moulage de mousse. Pour cela, il n'est pas nécessaire d'appliquer un traitement ou une opération spéciale pour ajuster les cellules pendant ou après la polymérisation.

La composition de résine styrénique pouvant être expansée, selon l'invention, et en particulier celle sous forme de perles ou de particules, convient pour la production d'articles de mousse ayant une excellente résistance à la chaleur, telle qu'une nouvelle matière isolante de la chaleur, par exemple isolante de la chaleur pour les récipients de stockage d'eau chaude, matière isolante pour les appareils utilisant l'énergie solaire, matière pour couches sous-jacentes pour des tuiles pour toits métalliques, matière pour calorifugeage pour conteneurs d'alimentation, matière isolante pour la chaleur pour voitures et bateaux, enveloppe calorifugeante pour tubes pour eau chaude, ou pour soufflerie de conditionnement d'air, tables de classement, matières pour carrosserie de voiture, panneaux métalliques de moulage etc.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après dans lesquels, sauf mention particulière, les parties et pourcentages s'entendent en poids.

EXEMPLE 1

Dans un autoclave de 4 litres équipé d'un agitateur rotatif, on place et on disperse uniformément 1 500 g (100 parties) d'eau déminéralisée, 2,25 g (0,15 partie) de phosphate de calcium basique, 0,045 g (0,003 partie) de dodécylbenzènesulfonate de sodium et 0,15 (0,01 partie) de sulfate de sodium. On ajoute à l'autoclave une solution obtenue en dissolvant 7,5 g (0,5 partie) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans 1500 g (100 parties) de styrène, suivie par la dissolution de 3,75 g (0,25 partie) de peroxyde de benzoyle et de 1,25 g (0,10 partie) de perbenzoate de tert.-butyle. Après avoir élevé la température à 90°C, on agite et on démar-

re la polymérisation. Après 3 heures depuis le début de la polymérisation, on ajoute 1,5 g (0,10 partie) de phosphate de calcium basique et on continue la polymérisation pendant encore 5 heures. On ajoute ensuite 15 g (1,0 partie) d'éthyl-
5 benzène et après 20 minutes, on fait entrer dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 158 g de gaz butane (250 ml à l'état liquide, densité 0,63). Après avoir terminé l'introduction du gaz butane, on élève la température à 125°C après deux heures et on maintient cette température pendant 4 heures,
10 pour réaliser la réaction. On refroidit ensuite à 30°C pour éliminer du système le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient des particules de composition de résine styrénique pouvant être expansées. Les particules contiennent 8,5 % de butane qui est l'agent gonflant.

15 On fait mousser provisoirement les particules ayant des dimensions de 1,68 à 0,84 mm, obtenues par tamisage, au moyen de la vapeur d'eau pour fournir des articles sous forme de mousse provisoire qui ont moussé 60 fois en ce qui concerne l'augmentation de masse. Les particules moussées provisoire-
20 ment sont placées dans un moule pour former une boîte ayant comme dimensions 30 cm x 30 cm x 25 cm, et une épaisseur de 16 mm et on les moule dans des conditions constantes, sous une pression de vapeur de 0,8 - 1,2 kg/cm², pendant 5 minutes, en utilisant une machine de moulage à la vapeur d'eau et on
25 obtient des articles moulés ayant un bon aspect de surface et présentant une bonne fusion (la mousse sous forme de perles se lie de façon compacte sans espace intermédiaire vide). On réalise sur l'article moulé des tests de résistance à la chaleur et de résistance aux solvants. Les résultats figurent
30 sur le tableau 1.

EXEMPLE 2

On répète le procédé de l'exemple 1 sauf qu'on utilise une solution obtenue en dissolvant 7,5 g (0,5 partie) de
35 γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et 7,5 g (0,5 partie) de silicate de méthyle ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) dans 1 500 g (100 parties) de styrène.

L'article moulé obtenu présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise sur l'article moulé des essais

de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 3

On répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise
5 une solution obtenue en dissolvant 30 grammes (2 parties)
de méthacrylate de méthyle et 7,5 g (0,5 partie) de γ -méthacrylo-
xypropyltriméthoxysilane dans 1470 g (98 parties) de styrène.

L'article moulé obtenu présente un bon aspect de surfa-
ce et une bonne fusion. Sur l'article moulé on réalise des
10 essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant.
Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 4

On répète le procédé de l'exemple 1 sauf qu'on utilise
15 g (1,0 partie) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

L'article moulé obtenu présente un bon aspect de surfa-
ce et une bonne fusion. Sur l'article moulé on réalise des
essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant.
Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 5

20 On place dans un autoclave de 4 litres, équipé avec
un agitateur rotatif, 1500 g (100 parties) d'eau déminéralisée,
2,25 g (0,15 partie) de phosphate de calcium basique, 0,045 g
(0,003 partie) de dodécylbenzènesulfonate de sodium et 0,15 g
(0,01 partie) de sulfate de sodium et on disperse uniformé-
25 ment. On ajoute ensuite à l'autoclave une solution obtenue
en dissolvant 15 g (1,0 partie) de γ -méthacryloxypropyltri-
méthoxysilane dans 1500 g (100 parties) de styrène, suivi
par la dissolution de 3,75 g (0,25 partie) de peroxyde de ben-
zoyle et de 1,5 g (0,10 partie) de perbenzoate de tert.-butyle.
30 Après avoir élevé la température à 90°C, avec agitation, on
démontre la polymérisation. Après 3 heures à partir du commen-
cement de la polymérisation on ajoute à l'autoclave 1,5 g
(0,10 partie) de phosphate de calcium basique et on continue
la polymérisation encore pendant 5 heures. Après refroidissement,
35 déshydratation et chauffage, on obtient après classement
1200 g de particules de polymère styrénique ayant des dimen-
sions de particule de 1,68 à 0,84 mm.

On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un

agitateur, 1800 g d'une solution aqueuse à 0,4 % d'alcool polyvinylique (vendu sous la marque GOHSENOL KH-20, par Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd); 1200 g (100 parties) de particules (ou perles) de polymère polystyrénique ci-dessus mentionné et 12 g (1,0 partie) d'éthylbenzène et on élève la température à 80°C. Après 10 minutes à la température de 80°C, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 200 ml (à l'état liquide) de gaz butane. Après la fin d'introduction du gaz butane, on élève à nouveau la température à 125°C après deux heures et on maintient cette température pendant 4 heures avec agitation. Ultérieurement on refroidit l'autoclave à 30°C et on élimine du système le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules.

En utilisant les particules obtenues, on réalise un article moulé selon l'exemple 1. L'article moulé obtenu présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On détermine sur l'article moulé la résistance à la chaleur et la résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 6

On répète le procédé de l'exemple 5 sauf qu'on ne dissout pas le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans le styrène, qu'on commence la polymérisation en utilisant seulement du styrène et qu'on ajoute 15 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane à la suspension lorsque la conversion du styrène atteint 30 % en poids.

Avec les particules résultantes, on obtient un article moulé, selon l'exemple 1. L'article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise sur l'article moulé des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 7

On répète le procédé de l'exemple 5 sauf qu'on ne dissout pas le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans le styrène, qu'on commence la polymérisation en utilisant uniquement du styrène et qu'on ajoute 15 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane à la suspension lorsque la conversion du

styrène atteint 60 % en poids.

A l'aide des particules résultantes, on obtient un article moulé, selon l'exemple 1. L'article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On effectue
5 sur l'article moulé des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

EXEMPLE 8

On place dans un autoclave de 4 litres, équipé avec
10 un agitateur rotatif, 1500 g (100 parties) d'eau déminéralisée, 3,0 g (0,2 partie) de phosphate de calcium basique, 0,15 g (0,01 partie) de dodécylbenzènesulfonate de sodium, 4,5 g (0,3 partie) de carbonate de calcium et 1050 g (70 parties) de particules de polystyrène (dimension 0,71 - 1,0
15 mm) et on agite tout en élevant la température du système à 80°C. On ajoute à l'autoclave, goutte à goutte, 3 fois, chaque fois 110 g, d'une solution obtenue en dissolvant 15 g (1,0 partie de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans 420 g (30 parties) de styrène, l'intervalle entre chaque addition étant de 20 minutes. On ajoute à la solution restante, 3,75 g
20 (0,25 partie) de peroxyde de benzoyle et 1,5 g (0,10 partie) de perbenzoate de tert.-butyle et on les y dissout. Après 30 minutes de la troisième addition de solution, on ajoute la solution restante à l'autoclave. Après avoir élevé la
25 température à 80°C, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalant à 158 g) de gaz butane. Après la fin de l'addition de gaz butane, et après un intervalle de 30 minutes, on élève la température de nouveau à 115°C après 2 heures et on maintient à cette
30 température pendant 3 heures tout en agitant. On refroidit à 30°C pour éliminer du système le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules.

En utilisant les particules résultantes, on obtient
35 un article moulé, selon l'exemple 1. L'article moulé obtenu présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise les essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant sur l'article moulé. Les résultats figurent sur le

tableau 1.

EXEMPLE 9

On place dans un flacon de 4 litres, à quatre tubulures, 1800 g (150 parties) de xylène et on chauffe à 100°C tout en agitant et tout en faisant passer un gaz inerte. Ensuite, on ajoute goutte à goutte au flacon, dans l'espace de deux heures, une solution mixte contenant 1200 g (100 parties) de styrène, 15 g (1,25 partie) d'azobisisobutyronitrile et 30 g (2,5 partie de γ -méthoacryloxypropyltriméthoxysilane. Après l'addition goutte à goutte, on élève la température de la réaction à 140°C et on met en oeuvre la réaction encore pour 3 heures supplémentaires pour obtenir le point final. On sépare ensuite le xylène utilisé comme solvant, par distillation par chauffage. La résine styrénique résultante est transformée en pastilles en utilisant une pastilleuse. On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 1500 g (50 parties) d'eau déminéralisée, 3,0 g (0,1 partie) de phosphate de calcium basique, 0,15 g (0,005 partie) de dodécylbenzènesulfonate de sodium, 4,5 g (0,15 partie) de carbonate de calcium et 1050 g (35 parties) de pastilles sus-indiquées et on élève la température du système à 80°C tout en agitant. Après avoir élevé la température, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 15 g (0,5 partie) d'éthylbenzène et 250 ml (à l'état liquide, équivalant à 158 g) de gaz butane. Après la fin de l'introduction du gaz butane, et après un intervalle de 30 minutes, on élève la température de nouveau à 115°C et, après deux heures, et on maintient cette température pendant 3 heures avec l'agitation, on refroidit ensuite à 30°C pour éliminer le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules. A partir de ces particules, on réalise un article moulé obtenu selon l'exemple 1. L'article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise sur cet article moulé des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 1

On répète l'exemple 1 sauf qu'on n'utilise pas de

γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

Utilisant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on obtient un article moulé ayant un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise sur l'article moulé des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 2

On répète le procédé de l'exemple 2 sauf qu'on n'utilise pas de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour fournir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

En utilisant le procédé décrit dans l'exemple 1, on obtient un article moulé sur lequel on réalise des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 3

On répète le procédé de l'exemple 3 sauf qu'on n'utilise pas de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

En utilisant le procédé décrit dans l'exemple 1, on obtient un article moulé que l'on soumet à des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 4

On répète le procédé de l'exemple 5 sauf qu'on n'utilise pas de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

On obtient selon le procédé décrit dans l'exemple 1, un article moulé que l'on soumet à des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 5

On répète le procédé de l'exemple 7 sauf qu'on n'utilise pas de γ-méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

En utilisant le procédé décrit dans l'exemple 1, on obtient un article moulé sur lequel on réalise des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 6

On répète l'exemple 8 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

On obtient un article moulé, selon le procédé de l'exemple 1, et on réalise sur cet article des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Exemple comparatif 7

On répète le procédé de l'exemple 9 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

On obtient un article moulé, selon le procédé décrit dans l'exemple 1, et on réalise sur cet article des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 1.

Les essais de résistance à la chaleur et les essais de résistance au solvant ont été réalisés de la façon suivante :

Essai de résistance à la chaleur

On laisse un article moulé ayant les dimensions 10 cm x 10 cm x 2,5 cm au repos pendant 4 heures dans un bain maintenu à la température constante de 125°C. On détermine le rétrécissement en volume selon l'équation suivante :

$$\text{Rétrécissement en volume} = \left(1 - \frac{\text{Volume après le traitement thermique}}{\text{Volume avant le traitement thermique}} \right) \times 100 (\%)$$

Essai de résistance au solvant

On chauffe un gramme d'article moulé avant et après l'essai de résistance à la chaleur, dans 200 ml de tétrahydrofurane (THF) sou reflux pendant 10 heures et on mesure la teneur de la matière non soluble.

Tableau 1

Echantillon	Rétrécissement après l'essai de résistance à la chaleur (125°C; 4 h)	Teneur de matière non soluble dans le THF			Particules provisoirement moussées avant moulage
		Avant l'essai de résistance à la chaleur	Après l'essai de résistance à la chaleur	Particules avant moussage provisoire	
Exemple	1	{ 0 % complètement soluble }	30 %	{ moins de 1 % }	{ moins de 1 % }
	2		30		
	3		30		
	4		>80		
	5		>80		
	6		>80		
	7		>80		
	8		>80		
	9		>95		
Exemple comparatif	1	{ 0 % complètement soluble }	{ 0 % complètement soluble }	{ 0 % complètement soluble }	{ 0 % complètement soluble }
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
	7				

2487840

EXEMPLE 10

- On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 1500 g (100 parties) d'eau déminéralisée et 4,5 g (0,3 partie) d'alcool polyvinylique (W-24" fabriqué par Denki Kagaku Kogyo K.K.), on disperse de façon uniforme, on ajoute une solution mixte obtenue en dissolvant d'abord 225 g (15 parties) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans 1500 g (100 parties) de styrène et en dissolvant ensuite 3,75 g (0,25 partie) de peroxyde de benzoyle dans 1,5 g (0,10 partie) de perbenzoate de tert.-butyle. On élève la température à 90°C tout en agitant et on commence la polymérisation. On continue la polymérisation pendant 5 heures tout en maintenant la température à 90°C. On ajoute ensuite à l'autoclave 15 g (1,0 partie) d'éthylbenzène et après 20 minutes, on fait passer dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalant à 158 g) de gaz butane. Après la fin de l'addition du gaz butane, on élève la température de nouveau à 125°C après deux heures et on continue la réaction pendant 4 heures à cette température. On refroidit ensuite l'autoclave à 30°C pour éliminer le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules. Les particules contiennent 8,5 % de butane utilisé comme agent gonflant.
- On fait mousser au moyen de la vapeur d'eau les particules ayant une dimension de 1,68 à 0,84 mm, obtenues par tamisage, pour obtenir des particules moussées provisoirement qui ont expansé 20 fois leur masse. On obtient un article moulé de la façon décrite dans l'exemple 1. On détermine sur cet article la résistance à la chaleur et la résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

EXEMPLE 11

- On répète le procédé de l'exemple 10 sauf la dissolution de 225 g (15 parties) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane et de 75 g (5 parties) de silicate de méthyle ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) dans 1500 g (100 parties) de styrène. On effectue des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant sur l'article mousse. Les résultats figurent sur le tableau 2.

EXEMPLE 12

On répète le procédé de l'exemple 10 sauf la dissolution de 30 g (2 parties) de méthacrylate de méthyle et de 225 g (15 parties) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans
5 1470 g (98 parties) de styrène.

On effectue la résistance à la chaleur et la résistance au solvant sur l'article moulé. Les résultats figurent sur le tableau 2.

EXEMPLE 13

10 On répète le procédé de l'exemple 10 sauf qu'on ne dissout pas le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans le styrène, qu'on commence la polymérisation en utilisant uniquement du styrène et qu'on ajoute 225 g de γ -méthacryloxypropyl-
15 triméthoxysilane à la suspension, lorsque la conversion de styrène atteint 30 % en poids.

En utilisant les particules obtenues, on réalise un article moulé comme décrit dans l'exemple 10. On effectue sur cet article moulé des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau
20 2.

EXEMPLE 14

On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 1500 g (100 parties d'eau déminéralisée, 4,5 g (0,3 partie) d'alcool polyvinylique (W-24, fabriqué par
25 Denki Kagaku Kogyo K.K.) et 1050 g (70 parties de particules de polystyrène (dimension des particules 0,71 - 1,0 mm) et on agite tout en élevant la température du système à 80°C. On ajoute dans l'autoclave, goutte à goutte, trois fois, chaque fois avec un intervalle de 20 minutes, chaque fois
30 215 g de mélange obtenu en dissolvant 225 g (15 parties) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans 420 g (30 parties) de styrène. On ajoute ensuite à la solution restante 3,75 g (0,25 partie) de peroxyde de benzoyle et 1,5 g (0,10 partie de perbenzoate de tert.-butyle et on les dissout dans
35 la solution. 30 minutes après la troisième addition, on ajoute la solution résultante à l'autoclave, de la même façon qu'indiqué ci-dessus. On continue la réaction pendant 3 heures, ensuite on refroidit pour obtenir des particules de polymère

vinyle ayant une dimension de particule presque uniforme. On ajoute aux particules résultantes 15 g (1,0 partie) d'éthylbenzène et on élève la température à 80°C. On ajoute ensuite à l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalant à 158 g) de gaz butane. Après la fin de l'addition de gaz butane et après un intervalle de 30 minutes, on élève la température à nouveau à 115°C après deux heures et on maintient à cette température pendant trois heures tout en agitant. On refroidit ensuite à 30°C pour éliminer le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules.

En utilisant les particules obtenues, on réalise un article moulé, selon l'exemple 10. L'article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise sur l'article moulé les essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

EXEMPLE 15

On place dans un flacon^{de} 4 litres, à quatre tubulures, 1800 g (150 parties) de xylène et on chauffe à 100°C tout en agitant et tout en faisant passer un gaz inerte à travers le flacon. On ajoute ensuite au flacon, goutte à goutte, en l'espace de deux heures, une solution mixte contenant 1200 g (100 parties) de styrène, 15 g (1,25 partie) d'azobisisobutyronitrile et 180 g (15 parties) de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Après l'addition goutte à goutte, on élève la température de la réaction à 140°C et on met en oeuvre la réaction pendant 3 heures supplémentaires pour obtenir un point final. On sépare ensuite par distillation par chauffage le xylène utilisé comme solvant. La résine styrénique résultante est transformée en pastilles à l'aide d'une pastilleuse. On place ensuite dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 1500 g (50 parties d'eau déminéralisée), 3,0 g (0,1 partie de phosphate de calcium basique), 0,15 g (0,05 partie) de dodécylbenzènesulfonate de sodium, 4,5 g (0,15 partie) de carbonate de calcium et 1050 g (35 parties) des pastilles sus-indiquées et on élève la température du système à 80°C, tout en agitant. Après avoir élevé la température, on ajoute à l'autoclave 15 g (0,5 partie d'éthylbenzène

et on fait entrer dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalent à 158 g) de gaz butane. Après la fin de l'addition du gaz butane et après un intervalle de 30 minutes, on élève à nouveau la température à 115°C après 2 heures et on maintient à cette température pendant 3 heures tout en agitant. On refroidit ensuite à 30°C pour éliminer le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules. A l'aide des particules résultantes, on obtient un article moulé, selon l'exemple 10.

L'article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion. On réalise des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant sur l'article moulé. Les résultats figurent sur le tableau 2.

15 Essai comparatif 8

On répète le procédé de l'exemple 10 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansée.

On obtient un article moulé, selon l'exemple 1, et l'on soumet à des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

Exemple comparatif 9

On répète le procédé de l'exemple 11 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansée.

On obtient un article moulé, selon le procédé de l'exemple 1, et on soumet cet article à des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

30 Exemple comparatif 10

On répète le procédé de l'exemple 12 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansée.

On obtient selon le procédé de l'exemple 10 un article moulé sur lequel on réalise les essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

Exemple comparatif 11

On répète le procédé de l'exemple 14 sauf qu'on n'utilise

pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansées.

5 On obtient un article moulé selon le procédé de l'exemple 1 et l'on soumet cet article à des effets de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

Exemple comparatif 12

10 On répète le procédé de l'exemple 15 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrène pouvant être expansées.

15 En utilisant le procédé de l'exemple 1, on obtient un article moulé que l'on soumet à des essais de résistance à la chaleur et de résistance au solvant. Les résultats figurent sur le tableau 2.

Tableau 2

Echantillon	Rétrécissement après l'essai de résistance à la chaleur	Teneur de matière non soluble dans THF	
		Avant l'essai de résistance à la chaleur	après l'essai de résistance à la chaleur
Exemple 10 11 12 13 14 15	{ moins de 2 % }	30 % 40 30 30 30 30	90 95 90 90 90 95
Exemple compara- tif 8 9 10 11	{ 80- 90 % }	{ 0 % complètement soluble }	{ 0 % complètement soluble }

EXEMPLE 16

On place dans un autoclave de 4 litres équipé avec un agitateur tournant, une solution obtenue en dissolvant 7,5 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, 3,75 g de peroxyde de benzoyle et 1,5 g de perbenzoate de tert.-butyle dans 1500 g de styrène, et on chauffe à 90°C, tout en agitant pour commencer la polymérisation en masse. Deux heures après le commencement de la polymérisation (conversion 30 % en poids), on ajoute une suspension uniformément dispersée de 1 500 g d'eau déminéralisée, 3,8 g de phosphate de calcium basique et 0,045 g de dodécylbenzènesulfonate de sodium et on conduit la polymérisation en suspension pendant 6 heures supplémentaires. On ajoute ensuite 15 g d'éthylbenzène et après 20 minutes, on introduit, à l'aide de gaz azote, 250 ml (à l'état liquide, correspondant à 158 g) de gaz butane. Après la fin d'introduction de gaz butane dans l'autoclave, on élève la température à 125°C après deux heures et on maintient à cette température pendant 4 heures pour réaliser la réaction. On refroidit ensuite à 30°C pour éliminer le gaz en excès. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules.

Les particules ayant une dimension de 1,68 à 0,84 mm, obtenues par tamisage, subissent le moussage provisoire par la vapeur d'eau pour fournir des particules provisoirement moussées, la mousse obtenue correspond à 60 fois la masse. On place les particules provisoirement moussées dans un moule et on moule dans les mêmes conditions constantes que celles indiquées dans l'exemple 1 en utilisant une machine à mouler par la vapeur d'eau et on obtient des articles moulés ayant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Lorsqu'on chauffe l'article moulé dans un bain à température constante réglée à 125°C, pendant 4 heures, le rétrécissement en volume est inférieur à 5 %. Après ce traitement thermique, l'article moulé garde l'élasticité de l'article expansé.

EXEMPLE 17

On répète le procédé de l'exemple 16 sauf qu'on utilise 15 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

Lors du traitement thermique de l'article moulé, dans un bain à température constante à 125°C, pendant 4 heures, le rétrécissement en volume est inférieur à 2 %. Après ce traitement thermique, l'article moulé garde son élasticité d'article expansé.

EXEMPLE 18

Dans un autoclave de 4 litres équipé d'un agitateur rotatif, on place une solution de 1500 g de styrène, 15 g de - γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, 3,75 g de peroxyde de benzoyle et 1,5 g de perbenzoate de tert.-butyle et on chauffe à 90°C, tout en agitant, pour commencer la polymérisation. Deux heures et demie après la polymérisation (conversion 40 % en poids), on ajoute une suspension uniformément dispersée comprenant 1500 g d'eau déminéralisée, 3,8 g de phosphate de calcium basique et 0,045 g de dodécylbenzènesulfonate de sodium et on conduit la polymérisation en suspension pour 5 heures et demie supplémentaires. Après refroidissement, déshydratation et séchage, on obtient 1200 g de particules de polymère vinylique ayant, après classification, des dimensions de particule de 1,68 à 0,84 mm.

On place ensuite dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 1800 g d'une solution aqueuse à 0,4 % d'alcool polyvinylique ("GOHSENOX KH-20", fabriqué par la société Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd) et 12 g d'éthylbenzène et on chauffe à 80°C. 10 minutes après avoir atteint 80°C, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 200 ml (à l'état liquide) de gaz butane. Après la fin de l'introduction du gaz butane, on élève la température à 125°C après deux heures et on maintient à cette température pendant 4 heures pour réaliser la réaction, tout en agitant. On refroidit ensuite à 30°C pour éliminer l'excès de gaz du système. Après filtration et séchage, on obtient une composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de particules. Les particules de polymère ont les mêmes propriétés que celles obtenues dans l'exemple 16.

On obtient à partir de ces particules, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé. Cet article moulé présente un bon aspect de surface et une bonne fusion.

Lorsqu'on traite cet article par la chaleur dans un bain à température constante réglé à 125°C, pendant 4 heures, le rétrécissement en volume est inférieur à 2 %. L'article moulé maintient après ce traitement thermique l'élasticité d'un article expansé.

EXEMPLE 19

On répète le procédé de l'exemple 18 sauf qu'on ne dissout pas le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans le styrène, qu'on commence la polymérisation en utilisant seulement du styrène et qu'on ajoute 15 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane au système, au moment où la conversion du styrène est de 30 % (2 heures après le début de la polymérisation) suivi par la polymérisation en suspension.

On obtient, à partir des particules résultantes de résine styrénique pouvant être expansées, en utilisant le procédé décrit dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Traité thermiquement, comme indiqué dans l'exemple 16, l'article moulé présente un rétrécissement en volume inférieur à 2 %. Après ce traitement thermique, l'article moulé maintient l'élasticité d'un article expansé.

EXEMPLE 20

On répète le procédé de l'exemple 16 sauf qu'on utilise 75 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

En utilisant les particules de résine styrénique pouvant être expansées, on obtient, selon le procédé décrit dans l'exemple 16, un article moulé ayant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Lorsqu'on traite cet article moulé par le traitement thermique décrit dans l'exemple 16, le rétrécissement en volume est inférieur à 0,5 %. L'article moulé maintient après le traitement thermique sus-indiqué l'élasticité d'un article expansé.

EXEMPLE 21

On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 450 g de perles de polystyrène et 1000 g de styrène et on chauffe à environ 50°C pour dissoudre les perles de polystyrène. On ajoute ensuite dans l'autoclave

en une quantité de 4 litres, une solution obtenue en dissolvant 2,63 g de peroxyde de benzoyle et de 1,05 g de perbenzoate de tert.-butyle dans une solution mixte de 50 g de styrène et de 15 g de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, en agitant suffisamment. On ajoute ensuite à l'autoclave une suspension uniformément dispersée comprenant 1500 g d'eau déminéralisée, 3,8 g de phosphate de calcium basique et 0,045 g de dodécylbenzènesulfonate et on élève la température à 90°C pour commencer la suspension en polymérisation. Après réaction à 90°C pendant 6 heures, on ajoute à l'autoclave 15 g d'éthylbenzène. 20 minutes après, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalent à 158 g) de gaz butane. Le processus ci-après est le même que celui décrit dans l'exemple 16.

En utilisant des particules de résine styrénique pouvant être expansées, on obtient, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Après traitement thermique de l'article moulé, comme décrit dans l'exemple 16, le rétrécissement en volume est inférieur à 2 %. L'article moulé maintient après le traitement thermique l'élasticité d'un article expansé.

EXEMPLE 22

On place dans un autoclave de 4 litres, équipé d'un agitateur rotatif, 225 g de perles de polystyrène et 1200 g de styrène et on chauffe à environ 50°C pour dissoudre les perles de polystyrène. On ajoute ensuite à l'autoclave de 4 litre, une solution obtenue en dissolvant 3,19 g de peroxyde de benzoyle et 1,23 g de perbenzoate de tert.-butyle dans une solution mixte de 75 g de styrène et de 15 g γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane, en agitant suffisamment, et on chauffe à 90°C pour faire démarrer la polymérisation. Une heure et demie après le début de la polymérisation, on ajoute à l'autoclave une suspension uniformément dispersée comprenant 1500 g d'eau déminéralisée, 3,75 g de phosphate de calcium basique et 0,045 g de dodécylbenzènesulfonate de sodium et on fait réagir à 90°C pendant 6 heures. On ajoute ensuite à l'autoclave 15 g d'éthylbenzène. Vingt minutes après, on introduit dans l'autoclave, à l'aide de gaz d'azote, 250 ml (à l'état liquide, équivalent à

158 g) de gaz butane. Le processus ci-après est le même que celui décrit dans l'exemple 16.

5 En utilisant les particules de résine styrénique pouvant être expansée résultante, on obtient un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion, comme indiqué dans l'exemple 16. Après le même traitement que celui décrit dans l'exemple 16, le rétrécissement en volume de l'article moulé est inférieur à 2 %. L'article moulé garde après le traitement thermique l'élasticité d'un article expansé.

10

Exemple comparatif 12.

15

On répète le procédé de l'exemple 16 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine de polystyrène pouvant être expansées.

20

Utilisant les particules de résine styrénique pouvant être expansées résultantes, on obtient, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Après un traitement thermique de l'article moulé, tel que décrit dans l'exemple 16, le rétrécissement en volume est de 92 %. L'article moulé perd après le traitement thermique l'élasticité d'un article expansé.

Exemple comparatif 13

25

On répète le procédé de l'exemple 18 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansées.

30

En utilisant les particules de résine styrénique pouvant être expansées résultantes, on obtient, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Après ce traitement thermique décrit dans l'exemple 16, le rétrécissement en volume est de 92 %. L'article moulé perd après le traitement thermique l'élasticité d'un article expansé.

Exemple comparatif 14

35

On répète le procédé de l'exemple 21, sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir des particules de résine polystyrénique pouvant être expansées.

En utilisant les particules de résine styrénique pouvant

être expansées résultantes, on obtient, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Après le traitement thermique tel que décrit dans l'exemple 16, l'article moulé présente

5 un rétrécissement en volume de 93 %. Après ce traitement thermique, l'article moulé perd l'élasticité d'un article expansé .

Exemple comparatif 15

On répète le procédé de l'exemple 22 sauf qu'on n'utilise pas de γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane pour obtenir

10 des particules de résine polystyrénique pouvant être expansées.

En utilisant les particules de résine styrénique pouvant être expansées, on obtient, de la façon décrite dans l'exemple 16, un article moulé présentant un bon aspect de surface et une bonne fusion. Après un traitement thermique, tel que

15 décrit dans l'exemple 16, l'article moulé présente un rétrécissement en volume de 93 %. L'article moulé perd après le traitement thermique sus-indiqué l'élasticité d'un article expansé.

Des échantillons de 1 g ont été prélevés des particules

20 de résine styrénique pouvant être expansées, des particules provisoirement moussées, des articles de mousse moulés et des articles de mousse moulés après le traitement thermique, obtenus dans les exemples 16 à 22 et dans les exemples comparatifs 12 à 15. Ces échantillons ont été immergés dans 100 ml

25 de chloroforme puis extraits à l'aide d'un appareil Soxhlet pendant 10 heures. Les résultats figurent sur le tableau 3.

On peut déduire des résultats du tableau 3 que les articles moulés ayant subi le traitement thermique sont réticulés, et que les articles moulés avant le traitement thermique, les

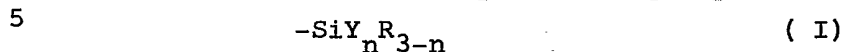
30 particules provisoirement moussées et les particules de résine styrénique pouvant être expansées ne sont pas réticulées.

Tableau 3

Echantillon	Quantité de composés organosilane ajoutée (parties)	Teneur en matière non soluble (%)			
		Particules de résine styrénique pouvant être expansées	Particules provisoirement moussées	Article de mousse moulée	Article de mousse moulée après traitement thermique
Exemple 16 17 18 19 20 21 22	0,5	< 1	< 1	< 1	30
	1,0	< 1	< 1	< 1	> 80
	1,0	< 1	< 1	< 1	> 80
	1,0	< 1	< 1	< 1	> 80
	5,0	< 1	< 1	< 1	> 95
	1,0	< 1	< 1	< 1	> 80
	1,0	< 1	< 1	< 1	> 80
Exemple comparatifs 12 13 14 15	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0

REVENDICATIONS

1.- Composition de résine styrénique pouvant être expansée, comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un ou plusieurs groupes de formule



où R désigne un groupe organique monovalent inerte, Y désigne un groupe hydrolysable; et n est un nombre entier de 1 à 3, et un agent gonflant.

2.- Composition selon la revendication 1, comprenant en outre un ou plusieurs composés organosilane contenant dans leur molécule au moins deux groupes hydrolysables.

3.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le groupe de formule (I) est contenu dans la résine styrénique en une quantité de 0,03 à 20 % en poids .

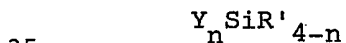
4.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le groupe de formule (I) est contenu dans la résine styrénique en une quantité de 0,05 à 10 % en poids.

5.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le groupe de formule (I) est contenu dans la résine styrénique en une quantité de 0,05 à 5 % en poids.

6.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans la formule (I), Y est un groupe alcoxy ou un groupe acyloxy et R est un groupe alkyle ou un groupe aryle.

7.- Composition selon les revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme de perles ou de particules.

8.- Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le composé organosilane ayant au moins deux groupes hydrolysables est représenté par la formule



où Y désigne un groupe hydrolysable; R' est un groupe organique monovalent et n est un nombre entier de 2 à 4.

9.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la résine styrénique est sous la

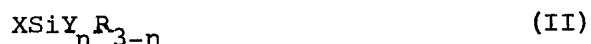
forme de perles ou de particules et qu'elle est produite en polymérisant au moins un monomère styrénique et au moins un monomère vinylique contenant un composé de formule



- 5 où X désigne un groupe organique ayant au moins une double liaison copolymérisable; Y désigne un groupe hydrolysable; R désigne un groupe organique monovalent; et n est un nombre entier de 1 à 3, en un milieu aqueux.

- 10 10.- Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le composé de formule (II) est un γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

- 15 11.- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la résine styrénique est en forme de perles ou de particules et qu'elle est produite par polymérisation en suspension dans un milieu aqueux d'une solution de polymère comprenant au moins un polymère styrénique et au moins un monomère styrénique et/ou au moins un monomère vinylique, dans laquelle un composé de formule

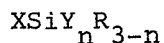


- 20 où X désigne un groupe organique ayant au moins une double liaison copolymérisable; Y désigne un groupe hydrolysable; R désigne un groupe organique monovalent; n est un nombre entier de 1 à 3, est compris comme partie du composant constituant le dit polymère styrénique et/ou comme partie dudit monomère vinylique.

- 25 12.- Procédé de production d'une composition de résine styrénique pouvant être expansée, comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un ou plusieurs groupes de formule :



- où R désigne un groupe organique monovalent inerte; Y désigne un groupe hydrolysable; n est un nombre entier de 1 à 3; et un agent gonflant, comprenant la polymérisation en suspension d'au moins un monomère styrénique et d'au moins un monomère vinylique contenant un composé de formule :



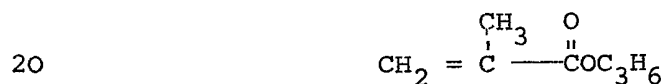
où X est un groupe organique ayant au moins une double liaison copolymérisable; Y, R et n ont la définition ci-dessus indiquée, dans un milieu aqueux pour obtenir une résine styrénique et

- 5 l'imprégnation de la résine styrénique avec un agent gonflant pendant ou après la fin de la polymérisation pour former la composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules .

- 10 13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le monomère styrénique est utilisé en une quantité de 50 % en poids ou plus, calculé sur le poids total des monomères.

- 15 14.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que dans le composé de formule (II) Y est un groupe $-OCH_3$.

- 15 15.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que dans le composé de formule (II) X est un groupe de formule



- 16.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la polymérisation en milieu aqueux est une polymérisation en suspension aqueuse .

- 25 17.- Procédé de production d'une composition de résine styrénique pouvant être expansée, comprenant une résine styrénique contenant dans sa structure moléculaire un ou plusieurs groupes de formule :



- 30 où R désigne un groupe organique monovalent inerte; Y désigne un groupe hydrolysable; n est un nombre entier de 1 à 3, et un agent gonflant, comprenant la conduite de la polymérisation en suspension dans un milieu aqueux d'une solution de polymère comprenant au moins un polymère styrénique et au moins un monomère styrénique et/ou un monomère vinylique, où
- 35 un composé de formule :



où X désigne un groupe organique ayant au moins une double

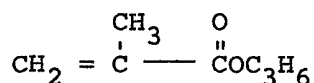
liaison copolymérisable Y, R et n ont la définition ci-dessus indiquée, constitue une partie du composant constituant ledit polymère styrénique et/ou une partie du dit monomère styrénique, et l'imprégnation de la résine styrénique résultante avec un agent gonflant pendant ou après la fin de la polymérisation, pour fournir la composition de résine styrénique pouvant être expansée, sous forme de perles ou de particules.

18.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la solution de polymère est obtenue par polymérisation en masse de 0,1 à 50 parties en poids de composé de formule (II) et de 50 à 99,9 parties en poids d'un ou plusieurs monomères styréniques et contient 95 à 40 % en poids de composants n'ayant pas réagi, et si nécessaire, on ajoute le composé de formule (II) et/ou un ou plusieurs monomères vinyliques.

19.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que les monomères styréniques et/ou les monomères vinyliques contiennent 50 % en poids ou plus de styrène.

20.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que dans la formule (II) Y désigne un groupe $-\text{OCH}_3$.

21.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que dans le composé de formule (II) X désigne un groupe de formule



22.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la résine styrénique contient l'unité dérivée du composé de formule (II), en une quantité de 0,1 à 50 % en poids et que l'unité dérivée des monomères styréniques et des monomères vinyliques est en une quantité de 99,9 à 50 % en poids.