

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 898.942

Classif. Internat.:

C08J/C08F

Mis en lecture le:

18 -06- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu le procès-verbal dressé le 17 février 19 84 à 14 h. 50*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : NESTE OY
Keilaniemi, 02150 Espoo 15 (Finlande)

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Procédé en vue d'améliorer les propriétés
d'adhérence de polyoléfines

(Inv. : S. Koskimies, K. Bergström, J. Huttunen et
J. Brenner)

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 mars 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:
Le Directeur

L. WUYTS

89842

B 18705/ML.

FI 822865/TM/kk

BREVET D'INVENTION

Société dite: NESTE OY

Procédé en vue d'améliorer les propriétés d'adhérence de
polyoléfines.

Inventeurs : Salme KOSKIMIES, Krister BERGSTROM,
Jouko HUTTUNEN et Johan BRENNER

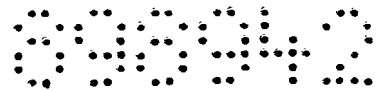
5

Procédé en vue d'améliorer les propriétés d'adhé-
rence de polyoléfines.

La présente invention concerne un procédé en vue de modifier des polyoléfines de façon à améliorer leur adhérence à des polymères polaires et/ou à des métaux en mélangeant, avec la polyoléfine à l'état fondu, des composés polymères améliorant l'adhérence et éventuellement une faible quantité d'un peroxyde organique en vue de greffer partiellement le polymère à la polyoléfine.

Il est bien connu qu'il est difficile de combiner une polyoléfine avec d'autres polymères et avec des métaux. De même, l'utilisation de nombreuses charges implique habituellement une modification soit des polyoléfines, soit de la charge. En ce qui concerne la modification des charges, on adopte habituellement des procédés dans lesquels les caractéristiques superficielles de la charge sont modifiées par traitement avec des réactifs qui réagissent avec la polyoléfine ou qui améliorent d'une autre manière la miscibilité de la charge avec les polyoléfines. De même, on peut modifier des polyoléfines, par exemple, en y greffant des esters ou des anhydrides d'acides carboxyliques contenant des liaisons doubles. La modification peut être effectuée dans des solutions diluées ou sous forme d'une réaction à l'état fondu. La première de ces méthodes est habituellement coûteuse, car les pertes du solvant et du monomère sont élevées. L'inconvénient du second procédé est souvent une diminution de l'indice de fusion à un point tel que l'aptitude au traitement du produit est médiocre.

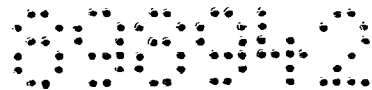
Toutefois, on sait que le greffage d'une variété de composés vinyliques polaires et/ou chimiquement réactifs avec des polyoléfines améliore leur



miscibilité avec des charges ordinaires telles que le talc, la craie, le verre, l'oxyde de titane et analogues. De même, l'adhérence à des polymères polaires tels que le nylon, l'alcool polyvinylique
5 ou le polyuréthane, ainsi qu'au bois, au papier et aux métaux, est également améliorée.

Lorsqu'une polyoléfine modifiée par greffage est utilisée comme matière d'emballage pour produits alimentaires, sur les surfaces intérieures
10 des conduites d'eau potable, etc., il faut veiller aux radicaux monomères et ce, du fait que la plupart des monomères habituellement connus sont dangereux pour la santé déjà à de très faibles concentrations. Cette caractéristique limite l'utilisation
15 de certaines polyoléfines modifiées déjà disponibles dans le commerce encore que récemment, on ait accordé une plus grande attention à l'efficacité des procédés de greffage. L'invention concerne un procédé en vue d'améliorer les caractéristiques d'adhérence de
20 polyoléfines en ajoutant des substances améliorant les propriétés d'adhérence et ne portant aucun préjudice à la santé. Dans le procédé de l'invention, l'agent améliorant l'adhérence est un copolymère ou un polymère contenant des groupes polyesters insaturés d'oléfines, ainsi que des anhydrides contenant
25 des liaisons doubles ou un mélange de ces composés polymères.

Dans le procédé de l'invention, on évite les inconvénients résultant de radicaux monomères, puisqu'aussi bien les agents modificateurs utilisés
30 sont des substances de poids moléculaire élevé ou de type polymère. Le procédé de l'invention est extrêmement simple, car les substances améliorant l'adhérence sont simplement mélangées avec la polyoléfine à l'état fondu. Pour cette raison, les
35



agents modificateurs ajoutés de la sorte n'exercent aucun effet néfaste sur les propriétés de résistance à la traction ou les indices de fusion des produits.

5 On peut encore améliorer l'adhérence moyennant un greffage partiel ; on entend par là, l'addition d'une faible quantité d'un peroxyde conjointement avec les substances améliorant l'adhérence. Lors du greffage partiel, on utilise les peroxydes en faibles quantités n'exerçant aucun effet néfaste
10 sur les produits finals.

L'invention concerne, en particulier, des procédés dans lesquels l'agent modificateur est ajouté aux polyoléfines en chauffant les substances initiales au-delà du point de fusion de la polyoléfine utilisée
15 et en effectuant le mélange dans un mélangeur Brabender, dans un mélangeur Banbury, dans une extrudeuse, dans un mélangeur à deux cylindres ou dans un co-malaxeur de Buss.

Par l'expression "polyoléfines", on entend
20 des polymères ou des copolymères d'éthylène, de propylène, de butylène ou d'autres hydrocarbures aliphatiques insaturés. Il est particulièrement recommandable d'utiliser des homopolymères qui ont été obtenus par le procédé haute pression ou par le
25 procédé basse pression (polyéthylène linéaire ramifié de haute ou de faible densité), ainsi que des copolymères dans lesquels la contribution de l'éthylène est supérieure à 40%. Parmi d'autres polyoléfines, on peut recommander les suivantes : le polypropylène, le poly-1-butylène, le poly-1-hexylène
30 et le poly-4-méthyl-1-pentène. De même, il est parfois recommandable d'utiliser des mélanges obtenus en mélangeant ensemble deux ou plusieurs des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères des
35 oléfines mentionnées.

5

10



30

Un troisième groupe d'agents améliorant l'adhérence que l'on utilise dans le procédé de l'invention, comprend les mélanges des types précités d'agents d'adhérence. Lorsqu'on ajoute un copolymère d'oléfine/anhydride d'acide maléique, ainsi qu'un agent d'adhérence du type à base de polyester, on obtient une remarquable amélioration complémentaire de l'adhésivité, en particulier, sur l'aluminium et l'acier, comparativement à l'effet exercé par chaque type d'agent d'adhérence seul.

Il est recommandé d'effectuer la modification à une température supérieure à 130°C, de préférence, à une température de 150-300°C. Le temps de mélange est de 2-30 minutes, de préférence, de 5-15 minutes. Il est recommandé que la fraction de l'agent modificateur représente 0,1-15% en poids, de préférence, 0,5-10% en poids de la quantité de polyoléfine. Lorsque la modification est effectuée de telle sorte que le greffage partiel ait également lieu lors de l'étape de mélange, la quantité recommandée de peroxyde est de 0,01-1% en poids, de préférence, de 0,02-0,2% en poids.

25 Si la modification est effectuée en utilisant d'importantes quantités d'agent modificateur, on peut diluer le produit en le mélangeant avec une polyoléfine non modifiée. En ce qui concerne les additifs intervenant à la fois dans l'étape de modification et l'étape de dilution, on peut utiliser, 30 par exemple, un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou des copolymères en blocs de styrène/butadiène (SBS).

La polyoléfine modifiée de l'invention
35 peut être utilisée de nombreuses manières différentes

dans des applications impliquant l'adhérence d'une polyoléfine à des matières contenant des groupes polaires, par exemple, le polyamide, l'alcool polyvinyle, EVAL (copolymère d'éthylène/alcool viny-
5 lique), les polyuréthanes, le bois, le papier et les métaux, tout en facilitant la combinaison, avec les polyoléfines, de différentes charges telles que le talc, la craie, le verre, le mica, etc.

Parmi les applications pratiques dans les-
10 quelles on combine différentes matières plastiques ou des métaux, on peut mentionner, par exemple, l'enduction de tubes ou de flacons métalliques ou en nylon avec une polyoléfine modifiée. De plus, on peut mentionner l'utilisation d'une polyoléfine
15 suivant l'invention sous forme d'une pellicule adhé- rant au nylon et/ou à l'aluminium et d'autres sur- faces polaires, ainsi qu'à la polyoléfine elle-même. On peut également envisager des pellicules à plu-
20 sieurs couches, par exemple, une combinaison de polyéthylène non modifié avec le nylon. Dès lors, il est entendu que la polyoléfine de l'invention peut être appliquée telle quelle ou sous forme d'un revêtement sur d'autres pellicules ou tubes ou encore
25 qu'elle peut être intercalée entre ces derniers suivant l'utilisation envisagée.

Le procédé de l'invention sera décrit de manière plus détaillée dans les exemples ci-après.

Exemple I

On a modifié du polyéthylène de faible
30 densité (densité : 0,92 g/cm³ ; indice de fusion : 4,5 g/10 minutes) en y mélangeant, dans un mélangeur à deux cylindres, différents copolymères de styrène/ anhydride d'acide maléique (SMA). La température de mélange était de 150-190°C et le temps de mélange
35 était de 10-15 minutes. Les résultats sont repris

dans le tableau 1.

TABLEAU 1

5	Mélange	Agent mo- dificateur	% en poids	Adhérence (N/cm)		Indice de fu- sion
				(polyami- de-6)	Alumi- nium	
10	1	-	-	-	-	4,5
	2	SMA 1	0,5	3,8		
	3	SMA 1	2,0	4,7		
	4	SMA 1	5,0	4,1		
	5	SMA 2	0,5	3,3		
15	6	SMA 2	1,0	4,4	-	3,2
	7	SMA 2	2,0	4,2		
	8	SMA 3	0,5	3,0	-	4,0
	9	SMA 4	1,0	2,0		

L'indice de fusion est exprimé en g/10 minutes , ASTM D 1238; adhérence : ASTM D 903-49 et
 20 ASTM D 1876-72 ; température de pressage : 200°C ;
 pression : 40 kp/cm ; temps de préchauffage/temps de
 chauffage : 3 minutes/3 minutes ; SMA 1 = DYLARK 240
 (poids moléculaire élevé), SMA 2 = DYLARK 250 (poids
 moléculaire élevé), SMA 3, 4 MP = 1.500-3.000
 25 ("Arco Polymers Inc.).

Exemple II

On a modifié du polyéthylène de faible
 densité (0,92 g/cm³) d'un indice de fusion de 4,5
 g/10 minutes en y mélangeant, dans un mélangeur à
 30 deux cylindres, 1-2% en poids de différents copoly-
 mères d'éthylène/anhydride d'acide maléique (EMA).
 La température de mélange était de 180-190°C et le
 temps de mélange, de 10-15 minutes. Les résultats
 sont repris dans le tableau 2.

5

TABLEAU 2

	Mélange	Agent modificateur	% en poids	Adhérence (N/cm)	
				(polyamide-6)	Aluminium
5					
	10	EMA 1	1,0	1,5	1,1
	11	EMA 1	2,0	2,2	
	12	EMA 2	2,0	3,3	
10	13	EMA 3	2,0	2,4	1,5

EMA 1, poids moléculaire = 25.000

EMA 2, copolymère réticulé

EMA 3, poids moléculaire = 100.000.

15 Exemple III

On a modifié du polyéthylène de faible densité (0,92 g/cm³, indice de fusion : 4,5 g/10 minutes) en y mélangeant, dans un mélangeur à deux cylindres, 0,5-5% en poids de polyester insaturé A ou B seul ou conjointement avec un copolymère de styrène/anhydride d'acide maléique ou avec un polymère d'éthylène/anhydride d'acide maléique. La température de mélange variait dans l'intervalle se situant entre 150 et 190°C, tandis que le temps de mélange se situait dans l'intervalle allant de 10 à 15 minutes.

On a obtenu le polyester A en condensant l'acide phtalique et l'acide maléique avec l'éthylène-glycol et le diéthylène-glycol. On a obtenu le polyester B en condensant les acides carboniques mentionnés avec le propylène-glycol et le dipropylène-glycol. Le tableau 3 reprend les compositions et les caractéristiques des mélanges.

✓

TABLEAU 3

	Mé- lan- ge	Type des poly- esters	% en poids	Addi- tif	% en poids	Adhérence (N/cm) (Poly- ami- de-6) Alu- mi- nium	Indice de fu- sion
5							
	14	A	1,0	-		2,0	8,1
10	15	A	1,0	EMA 3	0,5	2,6	10,3
	16	A	2,0	EMA 3	1,0	3,1	13,0
	17	B	2,0	EMA 3	1,0	2,3	16,0
	18	A	3,0	EMA 1	1,0	2,9	MK
	19	A	5,0	EMA 3	2,0	3,0	MK
15	20	A	1,0	SMA 2	1,0	3,1	MK
	21	A	2,0	SMA 3	0,5	2,7	10,3
							0,88 (MK)

MK = liaison non séparable

20 (entre parenthèses : adhérence à l'acier).

Exemple IV

On a modifié du polyéthylène de faible densité (0,92 g/cm³) d'un indice de fusion de 4 g/10 minutes en y mélangeant, dans un mélangeur

25 "Brabender Plasticord", 0,5-10% en poids d'un copolymère de diène/anhydride d'acide maléique et 0,05-0,2% en poids d'un peroxyde organique, ainsi que

30 (mélanges 27 et 28) 5-20% d'un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou d'un copolymère en blocs de styrène/butadiène (SBS). La température de mélange était de 130-300°C et le temps de mélange, de 5-10 minutes. Les résultats sont repris dans le tableau 4.

TABLEAU 4

	Mé-	Type	% en	Quan-	Type	Adhérence	In-
	lan-	d'agent	poids	tité	d'ad-	(N/cm)	dice
5	ge	modifi-		de	ditif	(Poly- Alu- de	
		cateur		pero-	(% en amide-6) mi- fu-		
				xyde	poids)	nium sion	
				(% en			
				poids)			
10							
	22	DIEN-MHA	0,5	0,05	-	2,0 4,3	
	23	"	1,0	0,1	-	3,3 -	1,89
	24	"	5,0	0,1	-	4,4 -	0,90
	25	"	5,0	0,05	-	5,1 11,5	2,25
15	26	"	10,0	0,1	-	3,4 -	
	27	"	5,0	0,05	EVA 20	1,9 -	2,61
	28	"	5,0	0,05	SBS 5	1,8 -	2,64

20 Dans le copolymère de DIEN-MHA, l'oléfine est un mélange de diènes aliphatiques et cycliques qui se conjuguent.

EVA, teneur en acétate de vinyle : 20% en poids

SBS, teneur en styrène : 30% en poids.

Exemple V

25 On a modifié du polyéthylène de faible densité (0,92 g/cm³) en y mélangeant, dans un mélangeur "Brabender Plasticord", 1-2% en poids de polyester insaturé et 0,05-0,2% en poids d'un peroxyde organique et, au mélange, on a ajouté une

30 faible quantité d'un copolymère de styrène/anhydride d'acide maléique (SMA 3). La température de mélange était de 130-300°C et le temps de mélange, de 5-10 minutes.

35 Les résultats sont repris dans le tableau 5 ci-après.

>

TABLEAU 5

	Mé-	Type	% en	Quan-	Type	Adhérence	In-
	lan-	d'agent	poids	tité	d'ad-	(N/cm)	dice
5	ge	modifi-		de pe-	ditif,	Poly-	de
		cateur		roxyde,	% en	ami-	fusion
				% en	poids	de-6	nium
				poids			
10	30	A	1,0	0,1	-	1,1	13,5
	31	A	2,0	0,1	-	5,0	12,3 2,03
	32	A	2,0	0,2	-	4,4	16,0 0,48
	33	A	2,0	0,1	SMA 3	2,0	8,8 0,49
					0,5		(MK)
15	34	A	2,0	0,1	EVA	1,0	6,6
					10		

A est le même qu'à l'exemple III

EVA est le même qu'à l'exemple IV

MK = liaison non séparable

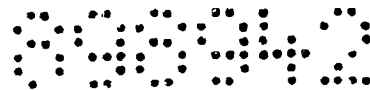
20 (entre parenthèses : adhérence à l'acier).

Exemple VI

25 Dans un appareil du type d'un co-malaxeur de Buss, on a préparé des mélanges équivalant aux mélanges 8 et 14 et, avec ces mélanges, on a formé des pellicules d'une épaisseur de 0,04 mm en utilisant un mélangeur "Brabender Plasticord PLE 651" et son équipement auxiliaire. Les caractéristiques des pellicules sont reprises dans le tableau 6.

TABLEAU 6

	Caractéristiques	Mélanges		LDPE
		8	14	
5	Trouble (%)	11,8	8,2	8,7
	Brillant (%)			
	(45°(60°))	5,5/9,5	4,7/8,2	3,3/5,8
	Résistance fina-			
10	le à la traction			
	(MPa, sens de			
	la machine/sens			
	transversal)	17,3/13,5	17,0/11,8	17,9/10,3
	Limite élastique			
15	(MPa, sens de			
	la machine/sens			
	transversal)	12,5/10,0	13,6/10,5	13,9/10,6
	Allongement final,			
	% (sens de la ma-			
20	chine/sens trans-			
	versal)	350/450	291/322	299/224
	Trouble ASTM D 1003			
	Brillant ASTM D 523			
25	Caractéristiques de résistance à la traction			
	ASTM D 882-75b			
	LPDE, densité : 0,92 g/cm ³ ; indice de fusion :			
	4,5 g/10 minutes.			



REVENDECATIONS

1. Procédé en vue de modifier des poly-
oléfines de façon à améliorer leur adhérence à des
polymères polaires et/ou à des métaux en mélangeant,
5 avec la polyoléfine à l'état fondu, des composés
polymères améliorant l'adhérence et éventuellement
une petite quantité d'un peroxyde organique en vue
de greffer partiellement le polymère à la polyolé-
fine, caractérisé en ce que le composé polymère
10 améliorant l'adhérence est un copolymère d'oléfines
et d'anhydrides contenant des liaisons doubles, un
polymère contenant des groupes polyesters insaturés
ou un mélange de ces composés polymères.

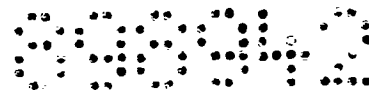
2. Procédé suivant la revendication 1,
15 caractérisé en ce que l'oléfine est l'éthylène, une
autre oléfine aliphatique, un diène ou le styrène.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou
2, caractérisé en ce que l'anhydride est l'anhydride
d'acide maléique ou un anhydride cyclique qui en
20 dérive par la réaction d'addition de Diels-Alder.

4. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 1-3, caractérisé en ce que la poly-
oléfine est un homopolymère ou un copolymère d'éthy-
lène, de propylène, de butylène ou d'autres hydro-
25 carbures aliphatiques insaturés.

5. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce que le polymère contenant une
fraction polyester a été obtenu en condensant l'aci-
de phtalique, l'acide fumarique, l'acide maléique
30 et/ou leurs anhydrides avec l'éthylène-glycol, le
propylène-glycol, le diéthylène-glycol et/ou le
dipropylène-glycol.

6. Procédé suivant la revendication 1,
caractérisé en ce que la quantité du polymère modi-
35 ficateur est de 0,1-15% en poids, calculé sur la



quantité de polyoléfine.

5 7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du peroxyde organique est de 0,01-1% en poids, calculé sur la quantité de polyoléfine.

10 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1-7, caractérisé en ce que, comme additif, on utilise 5-18% en poids d'un copolymère d'éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en acétate de vinyle de 5-50% en poids, ou 5-20% en poids d'un copolymère en blocs de styrène/butadiène.

Bruxelles, le 17 février 1984
P.Pon. Société dite :
NESTE OY

