

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

B



BE 1008159A
NUMERO DE PUBLICATION : 1008159A6

NUMERO DE DEPOT : 09400332

Classif. Internat. : B29C

Date de délivrance le : 30 Janvier 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 28 Mars 1994 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : GAUDER & CO S.A.
rue de la Révision 93, B-4032 CHENEE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN MICHEL, OFFICE VAN MALDEREN, BD. DE LA SAUVENIERE 85/042 - B 4000 LIEGE.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE CONTROLE DE LA QUALITE DE COMPOSITIONS POLYMERIQUES ET MACHINE D'EXTRUSION METTANT EN OEUVRE CE PROCEDE.

INVENTEUR(S) : Gauder Edgard, rue Baré-Voncken 4, B-4053 Embourg (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 30 Janvier 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

5

PROCEDE DE CONTROLE DE LA QUALITE DE COMPOSITIONS
POLYMERIQUES ET MACHINE D'EXTRUSION METTANT EN OEUVRE CE
PROCEDE

15 Objet de l'invention

La présente invention concerne un procédé qui permet de contrôler de manière continue et quasi instantanée la qualité de compositions polymériques en particulier de "compounds" de polymères au cours de leur processus d'extrusion.

La présente invention s'étend en outre à un dispositif mettant en oeuvre ce procédé intégré dans une machine d'extrusion et avantageusement combiné à des moyens de correction de l'alimentation de ladite machine d'extrusion en vue de maintenir un produit final de qualité constante.

Arrière-plan technologique

Les problèmes posés par le contrôle de qualité d'un compound dans le processus d'extrusion d'une formulation sont difficiles à maîtriser. En effet, la chaîne de fabrication fonctionne en continu et il n'est pas toujours simple de corriger des erreurs, notamment des erreurs de composition qui n'apparaissent souvent que beaucoup plus en aval dans le processus de transformation.

De manière générale, il serait donc intéressant dans un processus d'extrusion de pouvoir procéder à un contrôle en ligne avec un temps de réponse très court afin de pouvoir corriger immédiatement le réglage de la machine.

Un tel système devrait idéalement être opérationnel quel que soit le type de composition polymérique mis en oeuvre et quelle que soit la formulation finale. Avantageusement, la correction devrait pouvoir se faire bien entendu au niveau de la chaîne de compoundage.

Le problème est particulièrement aigu lorsqu'on envisage le recyclage de la fraction polymérique de déchets de fabrication pour lesquels la maîtrise de la constance de qualité du produit revêt une grande importance. Une technique qui permettrait la mise en oeuvre après reformulation et granulation de façon simple et rapide, quelles que soient les fluctuations de la qualité des déchets recyclés, contribuerait largement à un tel recyclage.

De manière générale, il convient de noter que les matières premières recyclées présentent intrinsèquement des caractères très aléatoires qui sont fonction notamment de la source. En effet, on observe de grandes différences de compositions en fonction de l'origine des produits et même pour des produits de même origine, des fluctuations compte tenu de différentes qualités produites par une même usine. D'autres facteurs, tels que le type d'usine de traitement, les impuretés dues à la récupération, des teneurs variables en additifs etc peuvent entraîner des conséquences importantes.

Le problème est bien entendu encore plus complexe et difficile à résoudre si l'on envisage le recyclage de produits d'origines hétérogènes ou du "tout-venant", par exemple des produits de récupération d'ordures ménagères.

Manifestement, le recyclage des matières plastiques constitue actuellement un problème écologique majeur pour lequel toute solution appropriée apporterait un avantage économique et environnemental déterminant.

D'autre part, une technique efficace est bien entendu très souhaitable dans le domaine de la mise en oeuvre de produits vierges, notamment certaines matières sensibles à la dégradation tel que le PVC.

Problèmes à la base de l'invention

Le but principal visé par l'invention est la sélection de moyens appropriés visant à permettre le contrôle de qualité quasiment immédiat et de préférence en
5 continu d'une composition polymérique au cours de son processus de transformation, en particulier d'extrusion.

Un but complémentaire est la mise en place d'une ligne de fabrication en continu permettant de fournir un produit de qualité constante en dépit des fluctuations
10 pouvant se produire au niveau de l'alimentation.

L'invention vise plus particulièrement la fourniture de moyens permettant de corriger l'alimentation de la machine pour assurer un produit de qualité constante.

Plus précisément, sur base des mesures réalisées
15 en amont, on souhaite pouvoir réaliser des changements de composition des différents lots de matière afin de corriger les formulations et ainsi obtenir après extrusion, sur une machine d'extrusion sans modifications majeures de celle-ci, un produit répondant à des critères précis et constant
20 de qualité.

A priori, les objectifs poursuivis se heurtent aux difficultés et inconvénients suivants.

Il est en fait très difficile de caractériser un mélange de différents constituants qui ne sont pas
25 homogènes et qui ne présentent pas le caractère rhéologique propre aux matières plastiques chargées ou non. En fait, on se trouve face à un produit hétérogène constitué de particules non adhérentes pour lesquelles les techniques classiques de mesure donnent des résultats aléatoires dus
30 à la disparité de ces produits.

Au niveau de la technique de mesure, le principe de réalisation devrait idéalement répondre à une série de critères spécifiques, à savoir:

- Ne pas interrompre le jonc extrudé.
- 35 - Disposer d'un temps de réponse rapide, si possible inférieur à la minute.
- Fonctionner de manière automatique, sans surveillance particulière ni manipulation d'un opérateur.
- Ne pas être trop sensible à des anomalies acceptables,

telles qu'une légère dérive de la température de régulation de l'extrudeuse.

- Si possible, garder une trace structurée des résultats.

5 Les différentes propriétés de la matière sujettes à variation au cours du temps sont les suivantes, sans que cette liste soit exhaustive. En effet, les divers défauts potentiels d'un extrudat modifient en général plusieurs propriétés.

- 10 - Densité, fortement dépendante d'une variation de la teneur en charge, dépendant légèrement de la température.
- Viscosité, dépendante de la température, mais aussi quasi proportionnelle au poids moléculaire, et dépendant également du taux d'orientation suite au malaxage du polymère dans la vis.
- 15 - Résistance à l'écrasement sur le produit refroidi ou en cours de refroidissement, fonction du poids moléculaire, de la teneur en charge, de la ramification éventuelle des chaînes, de la quantité de plastifiant,...
- 20 - Compressibilité du polymère, fonction des mêmes caractéristiques, mais sans doute moins sensible tout en étant plus facile à mesurer en continu.
- Caractéristiques mécaniques (essentiellement le module du Young et la résistance à la rupture), fonction des mêmes paramètres que la résistance à l'écrasement.
- 25 Signalons que la tension de rupture présente généralement une dispersion importante.

Il convient de noter qu'à priori, un grand nombre de paramètres mesurables et de techniques de mesure 30 pouvaient être envisagés. A titre d'illustration, une liste non-exhaustive des techniques envisageables sont indiquées ci-après.

Entrent notamment en considération la mesure de propriétés mécaniques (charge de rupture et allongement) 35 qui présentent l'avantage d'être fiables mais qui nécessitent la fabrication d'une plaque, opération nécessairement lente et donnant des résultats d'une représentativité peu réaliste.

On peut également recourir à l'injection d'haltères

qui est relativement rapide mais qui masque en fait les défauts du produit.

La mesure du M.F.I. (melt flow index) n'est pas adaptée au PVC notamment et elle n'est pas particulièrement rapide.

Les mesures densimétrique sont quant à elles rapides mais risquent d'être entachées par des erreurs dues à la présence de bulles.

La résistance d'isolement rend nécessaire la fabrication d'une plaque calibrée.

La thermogravimétrie est d'une grande précision mais particulièrement lente.

Les mesures infra-rouge sont précises, mais nécessitent un appareillage spécifique.

La mesure de la stabilité thermique est en elle-même facile à mettre en oeuvre mais la mesure est particulièrement longue.

La mesure du couple machine présente l'avantage de constituer une mesure continue mais elle manque de sensibilité.

Visco-élasticité à l'état fondu : cette propriété combine une mesure de viscosité et d'élasticité. L'élasticité à l'état fondu dépend de la température, mais aussi du poids moléculaire à la puissance 2, de la quantité de charge et de plastifiant.

Caractéristiques thermiques : chaleur spécifique, transition vitreuse, conductivité thermique, chaleurs de transition, ... Ces grandeurs dépendent malheureusement de la signature thermique de chaque polymère. Le PVC ne propose malheureusement aucune signature, car amorphe et possédant une transition vitreuse très basse.

Caractéristiques électriques : conductivité, mobilité ionique. Ces grandeurs dépendent à nouveau d'une signature du polymère, et de la température. Leur mesure nécessite des signaux électriques hautes fréquence, et la littérature est peu prolixe quant aux caractéristiques électriques du PVC. Par contre, cette méthode assure une détection certaine des particules métalliques, problème fréquemment rencontré lors du recyclage du PVC.

Mesure de pression dans l'extrudeuse : grandeur relativement constante en régime établi, simple à mesurer, mais peu dépendante des défauts présents dans la matière.

On sait que la viscosité est habituellement
5 utilisée pour suivre en continu la qualité de l'extrusion. Malheureusement, la dépendance est essentiellement thermique, ce qui masque fréquemment d'autres perturbations. Les systèmes commerciaux existant
10 (rhéomètres on-line) sont de plus en plus peu fiables pour le PVC, à cause du temps de séjour de la matière dans le dispositif de mesure et la dégradation qui s'en suit.

Les propriétés thermiques nécessitent normalement une chauffe ou un refroidissement contrôlés pour réaliser la mesure. Celles-ci sont donc normalement lentes. Un
15 refroidissement non contrôlé peut être utilisé pour mesurer la conductivité thermique.

La visco-élasticité est intéressante, car elle dépend de nombreux paramètres inhérents à la matière extrudée (poids moléculaire, charge, plastifiant,
20 température, mémoire du polymère, ...) mais elle est difficile à mesurer par les méthodes classiques.

Pour rappel, une mesure de viscosité nécessite deux paramètres : un effort (ou une pression) et une vitesse de déplacement (ou un débit). Une mesure d'élasticité
25 nécessite quant à elle un effort et un déplacement.

Logiquement, une mesure de visco-élasticité nécessite trois paramètres lus simultanément : un effort, un déplacement et une vitesse de déplacement (ou un effort, un déplacement et un temps, ou toute autre combinaison).
30 Alors qu'une mesure élastique ou visqueuse répond à des conditions de mesures établies, la visco-élasticité se base sur des phénomènes transitoires ou vibratoires.

Par exemple, on peut appliquer un effort variable, de type fonction échelon, et mesurer le déplacement de
35 l'échantillon au cours du temps. Un tel essai est un test de fluage, qui est bien un test visco-élastique.

On peut aussi imposer un déplacement sous forme d'une fonction échelon et mesurer l'effort au cours du temps. L'essai est dit de relaxation.

Un essai classique de visco-élasticité particulier consiste à mesurer le gonflement d'un jonc extrudé à travers une filière. Le matériau est soumis à un test intermédiaire entre fluage et relaxation, puisque son état
5 de contrainte et les conditions géométriques de l'écoulement changent brusquement. Un tel test, pour être significatif, nécessite l'évolution du gonflement en fonction du temps (ou de la distance, ce qui est équivalent) et non une simple mesure de diamètre après
10 stabilisation. En d'autres termes, ce qui importe, c'est l'évolution du système et non son état final.

Il en serait de même pour un essai de fluage : l'état final de l'essai ne renseignerait en rien sur le comportement du matériau alors que la courbe de déformation
15 au cours du temps permet le calcul de nombreux paramètres.

Eléments caractéristiques de l'invention.

Afin d'atteindre les buts proposés par l'invention, il est proposé un procédé de contrôle de la qualité de compositions polymériques caractérisé en ce qu'on effectue
20 à la sortie de la machine d'extrusion un prélèvement d'une petite partie de la matière grâce à une dérivation en vue de procéder à une mesure d'élongation du jonc sous son propre poids dite mesure de "melt strength".

Ce type de mesure également qualifiée de "melt strength test" a été décrit par Kurt F. WISSBRUN dans
25 Polymer Engineering and Science, September 1973, VOL.13 no 5, pp. 342-345.

L'avantage de cette technique est d'une part sa facilité de mise en oeuvre, son caractère intrinsèquement
30 continu et concomitant au processus de production et le fait qu'elle apporte des informations facilement interprétables et permettant notamment une correction immédiate en cas de dérive des propriétés physiques ou chimiques du produit obtenu.

35 La technique dite du melt-strength a l'avantage de fournir une mesure rapide et sans contact qui n'est pas influencée par les propriétés optiques du jonc. De plus, le gonflement du jonc est peu sensible aux variations de composition du jonc.

La mesure de l'élongation du jonc sous son propre poids c'est-à-dire la mesure de la résistance à l'état fondu est déterminée en mesurant la vitesse d'avance d'un jonc coulant verticalement. Le jonc est extrudé à travers la filière de dérivation grâce à la pression régnant dans l'extrudeuse. Au début de chaque essai, le jonc est coupé par un dispositif à lames, puis on mesure la vitesse d'avance de son extrémité sur une distance suffisante. Au début, il se comporte comme dans un rhéomètre, et il avance à vitesse constante. Ensuite, il accélère sous son propre poids. En réalité, durant les premiers instants, il ralentit légèrement, consécutivement au phénomène de gonflement décrit ci-dessus.

La mesure est bien une mesure de visco-élasticité, car on utilise un effort variable. Ici, l'effort provient du poids propre du jonc. On mesure bien une vitesse de déformation au cours du temps. Un avantage incontestable du procédé provient de ce que la densité du produit intervient via l'effort appliqué au jonc.

La mesure fournie est enregistrée, de préférence sous forme d'une courbe analysée et utilisée si nécessaire pour la correction de la matière alimentée à la machine d'extrusion.

L'invention sera discutée plus en détail en référence aux dessins et à un mode d'exécution préféré.

Brève description des dessins

La Figure 1 représente un schéma d'une installation équipée d'un dispositif de mesure selon l'invention.

La Figure 2 représente une vue de détail schématique du dispositif de mesure à proprement parler.

La Figure 3 représente une courbe typique de mesure obtenue par un tel dispositif.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

L'extrudeuse portant le repère général 1 destinée à la production du polymère ne nécessite que peu de modifications. Il suffit de placer une filière verticale 3 en dérivation sur le courant principal. Cette filière 3 débouche dans une chambre thermostatisée 5. Un couteau 7 en haut de cette chambre coupe le jonc 9, et initialise le

processus de mesure. Ensuite, on mesure le passage du front du jonc devant une série de capteurs 11 (huit capteurs sont représentés), reliés à des circuits de détection (non représentés). Les temps de passage sont
5 enregistrés, et un calcul numérique cherche une courbe théorique épousant au mieux les huit temps enregistrés. Dans la chambre 5, des sources lumineuses 13 (en nombre égales aux capteurs) sont prévues ainsi que l'électronique de puissance nécessaire et les équipements pneumatiques ou
10 autres nécessaires notamment à l'actionnement du couteau 7 etc.

Après passage devant le dernier capteur, et après une temporisation nécessaire pour espacer les mesures et éviter l'accumulation des résultats, le jonc est coupé et
15 éventuellement stocké et le cycle recommence.

En pratique, quelques précautions sont nécessaires:

- De la thermostatisation de la chambre dépend la sensibilité de la mesure. Cette thermostatisation doit se faire sans courant d'air. La chambre doit donc être
20 raccordée à l'extrudeuse par un montage étanche aux courants d'air.
- Il faut en fonction des matières, utiliser une filière appropriée: longueur, diamètre et température.
- Ce processus convient très bien pour les matières
25 amorphes, dont la viscosité croît progressivement quand la température diminue. Les polymères cristallins doivent être de viscosité appropriée et les paramètres de filière de dérivation doivent être choisis de manière appropriée.

30 La méthode préconisée a l'avantage de pouvoir être rendue aussi sensible que désirée, par adaptation de la température du jonc et par modification de la géométrie de la filière.

En effet, si le jonc est trop froid et solide, il
35 descendra à vitesse constante, comme à la sortie du rhéomètre. S'il est trop chaud et trop fluide, de sorte qu'il ne possède plus aucune cohésion, il coulera comme un liquide, et suivra un mouvement uniformément accéléré.

Par le choix d'une température intermédiaire, le

jonc possède une fluidité suffisante pour s'étirer sous son propre poids, et une consistance suffisante pour ne pas couler.

5 Pour imposer cette température du fait qu'on est pas maître de la température de la matière qui est imposée par le processus d'extrusion et par la bonne qualité du produit fini, on modifie la température en sortie de filière de mesure en modifiant la température de la masse de filière.

10 Il est déconseillé de réguler directement le chauffage de cette filière car ce chauffage masquerait un défaut de régulation de la machine. En effet, si une panne survenait ou tout autre défaut au chauffage de l'extrudeuse, et si la filière est chauffée indépendamment, 15 le défaut serait partiellement masqué.

Selon une forme d'exécution avantageuse de l'invention, la filière est chauffée par la masse métallique de l'extrudeuse, simplement en étant partiellement noyée dans celle-ci.

20 La température idéale de la matière en sortie de filière peut être déterminée au cas par cas par des essais simples.

A titre d'orientation, les principes suivants peuvent être retenus.

25 Pour un polymère amorphe, l'extrémité de la filière devrait être à peu près égale à la température d'extrusion -20°C. A ce moment, la température matière vaut en moyenne la température d'extrusion - 10°C. Il s'agit d'un ordre de grandeur, dépendant en fait de la longueur de la filière, 30 du profil de température le long de la filière, de la vitesse de la matière dans la filière et de la génération de chaleur due au cisaillement de la matière. Il semble que généralement, l'on puisse négliger ce dernier terme.

Pour un polymère cristallin, cette température doit 35 rester au-delà de la température de cristallisation. En principe il convient de s'approcher au plus près de cette température de cristallisation, qui serait déterminée par exemple par un essai en DSC.

Rappelons d'abord que l'information apportée par

melt strength sera d'autant plus marquante que le jonc subit une modification plus grande durant sa descente.

Ensuite, la cristallisation est un phénomène répondant à une cinétique bien précise. Ceci signifie que
5 la cristallisation n'est pas instantanée, même si la température descend en dessous de ce point de transition. Si la température varie dans la chambre de chute, la matière ne cristallisera pas pour autant, mais aura un comportement peu dépendant de cette température. Par
10 contre, si la filière est à une température sous la cristallisation, le jonc sortira solidifié, tandis qu'avec une température plus élevée, on n'atteindra pas la cristallisation dans le jonc et la sensibilité sera moins grande.

15 Le jonc se refroidit par convection (faiblement forcée) et surtout par rayonnement. Sa couleur et son état de surface interviendront donc. La chambre est donc de préférence tapissée de matière noire et dépolie, ce qui minimisera les échanges par rayonnement.

20 Du fait le polymère étant très isolant de la chaleur, le refroidissement de l'âme du jonc est cependant très lent.

Des moyens en soit connus sont prévus pour l'analyse des mesures obtenues et la correction des
25 matières alimentées à la machine d'extrusion, afin notamment d'assurer une constance de qualité du produit obtenu.

La Figure 3 représente une série de douze courbes relatives à l'extrusion d'un même polymère (PVC regranulé).
30 Chaque courbe est relative à la mesure de la chute d'un jonc. En ordonnée, on trouve le temps (de 0 à 130 secondes) et en abscisse, le déplacement de la tête du jonc par rapport au point de coupe (mesuré ici tous les 50 mm de 0 à 500 mm).

35 Chaque courbe est interpolée par une parabole. On constate que la courbe ne passe pas nécessairement par l'origine, suite au gonflement du jonc durant les premières secondes.

La courbe 1 présente un défaut (écoulement plus

plent) dû à la mise en régime de l'extrudeuse. La courbe 6 montre un autre défaut temporaire (puisque la courbe 7 se retrouve dans la norme). Ce défaut est vraisemblablement dû à une impureté ou un infondu.

- 5 Chacune de ces courbes est caractérisée par une équation de type :

$$d=at^2+bt+c$$

et par un écart entre les points expérimentaux et la courbe :

$$\epsilon=\sqrt{\sum (t_e-t_i)^2}$$

10

Dans ces formules, d représente la distance parcourue par le jonc, t le temps, t_e le temps mesuré, t_i le temps donné par la courbe idéale. Les paramètres a , b et c sont calculés en minimisant l'erreur ϵ .

15

Les deux paramètres les plus importants sont le terme a qui mesure l'effet de melt strength et l'erreur ϵ qui caractérise l'homogénéité du produit. Ces deux termes doivent être surveillés en permanence pour détecter l'arrivée d'un défaut.

20

Une variation du terme b caractérise généralement une dérive thermique. Si elle est légère, le terme a n'est pas affecté.

REVENDECATIONS

1. Procédé de contrôle de la qualité de compositions polymériques caractérisé en ce qu'on effectue à la sortie de la machine d'extrusion un prélèvement d'une
5 petite partie de la matière grâce à une dérivation en vue de procéder à une mesure d'élongation du jonc sous son propre poids, dite mesure de "melt strength".

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'au début de chaque essai, le jonc est coupé par un
10 dispositif à lames, puis on mesure la vitesse d'avance de son extrémité sur une distance suffisante.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la mesure fournie est enregistrée, analysée et utilisée si nécessaire pour corriger les
15 réglages de l'alimentation des matières de la machine d'extrusion.

4. Machine d'extrusion (1) pour compositions polymériques mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce
20 qu'elle comporte une filière verticale (3) en dérivation sur le courant principal de la machine d'extrusion (1) débouchant dans une chambre thermostatée (5) et équipée d'un couteau (7) en haut de ladite chambre qui coupe le jonc (9) et initialise le processus de mesure ainsi que des
25 moyens de mesure de passage du front du jonc (9) devant une série de capteurs (11) reliés à des circuits de détection et des moyens d'enregistrement des temps de passage dudit jonc (9).

5. Machine d'extrusion selon la revendication 4 caractérisée en ce que les moyens de mesure de passage du
30 jonc comportent des sources lumineuses (13).

6. Machine d'extrusion selon la revendication 4 ou 5 caractérisée en ce que la filière (3) est chauffée par la masse métallique de la machine d'extrusion.

7. Machine d'extrusion selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la
35 chambre thermostatée (5) est tapissée de matière noire et dépolie afin de minimiser les échanges par rayonnement.

8. Machine d'extrusion selon l'une quelconque des

revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens d'analyse des mesures obtenues servant à la correction des matières alimentées à la machine d'extrusion.

5

10

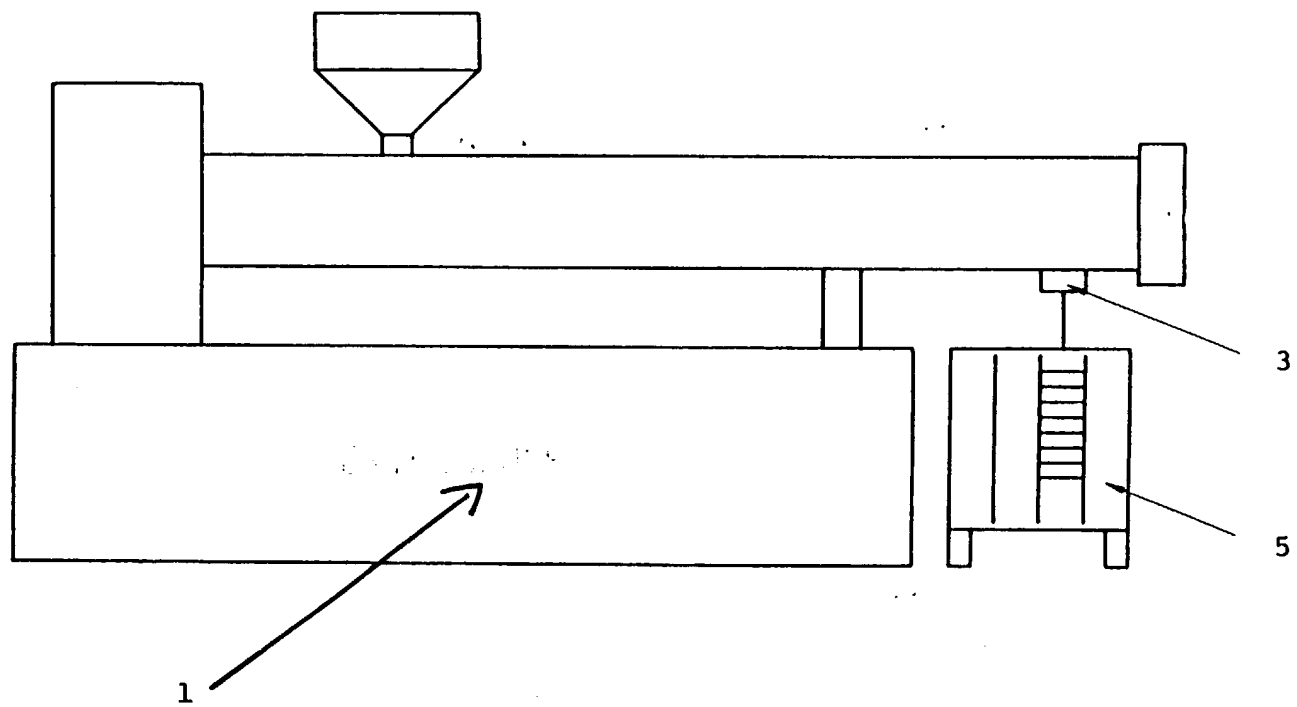
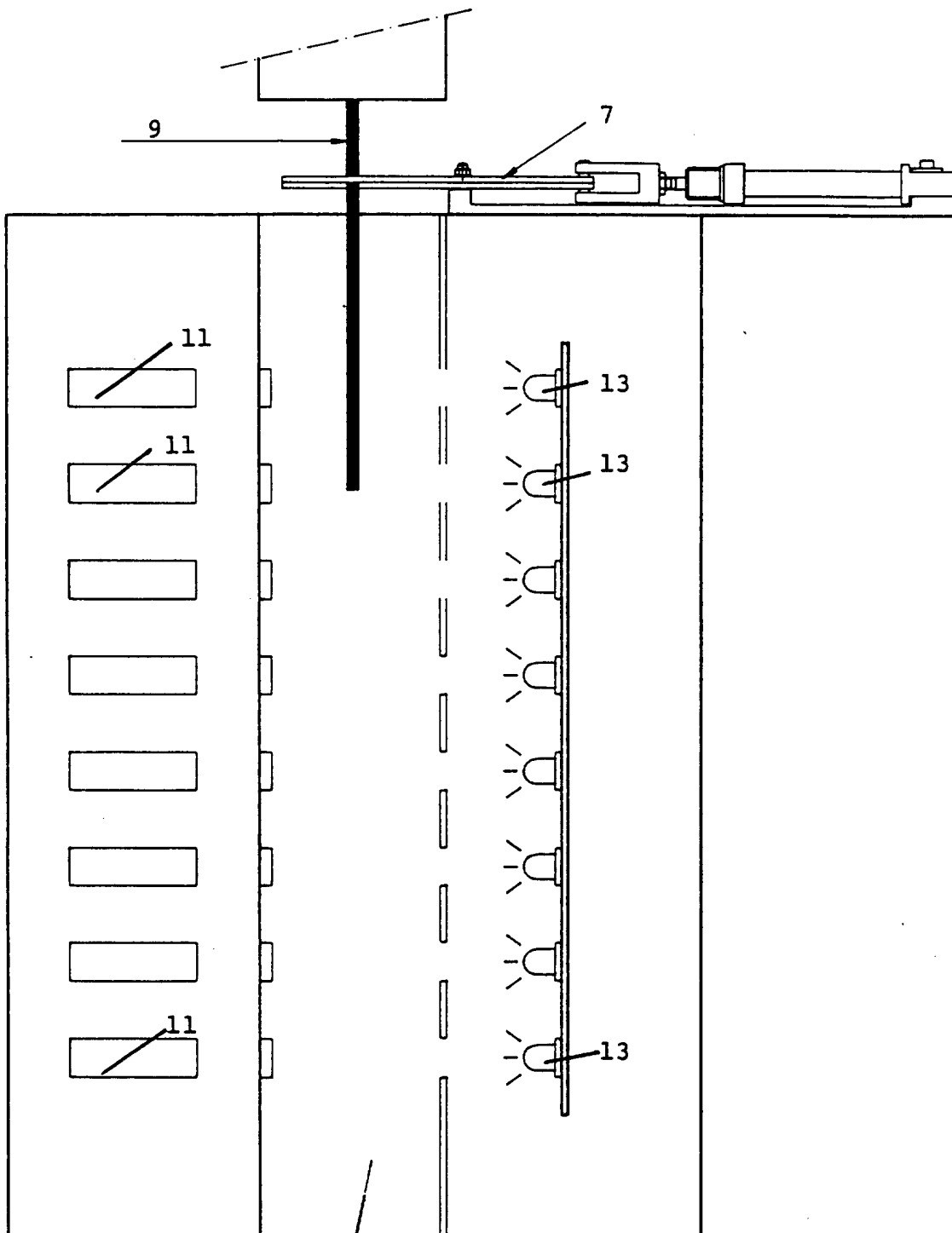


FIG. 1

9400332

16



5

FIG. 2

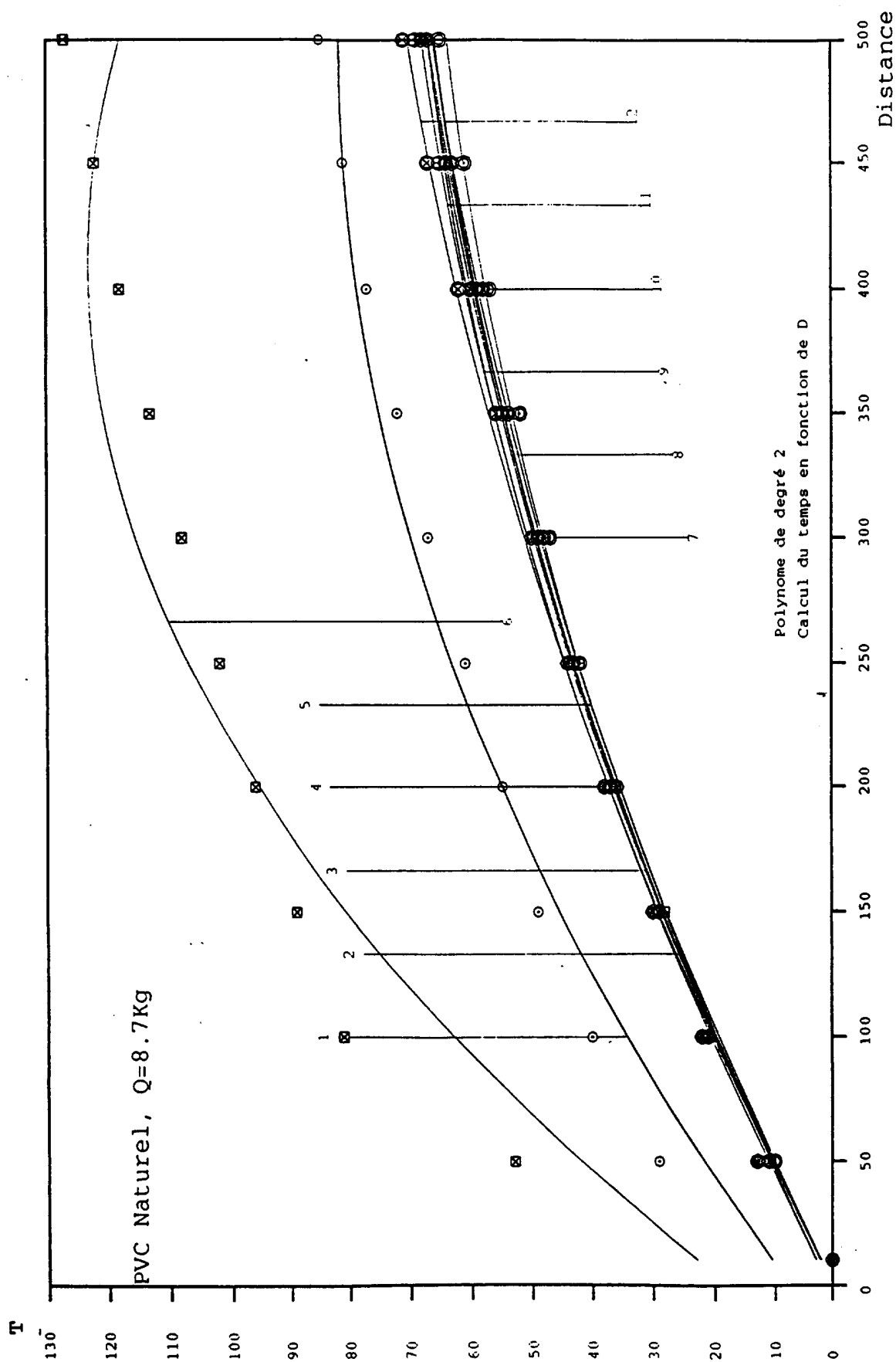


FIG. 3