



BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1012801A3

NUMERO DE DEPOT : 09900511

Classif. Internat. : B29C C08G

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance le : 06 Mars 2001

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 27 Juillet 1999 à 14H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : EISCHEN Roland, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'INTRODUCTION D'AU MOINS UN COMPOSE CHIMIQUE DANS UNE EXTRUDEUSE, DISPOSITIF D'INTRODUCTION, EXTRUDEUSE EQUIPEE D'UN TEL DISPOSITIF ET PROCEDES UTILISANT UNE TELLE EXTRUDEUSE.

INVENTEUR(S) : Manfredi Dino, Stropstraat 165, B-9000 GAND (BE), Gauthy Fernand, rue P. de Waet 38, B-1780 Wemmel (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) demandeur(s).

Bruxelles, le 06 Mars 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :

SECHER

Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, dispositif d'introduction, extrudeuse équipée d'un tel dispositif et procédés utilisant une telle extrudeuse

L'invention concerne un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, une extrudeuse équipée d'au moins un dispositif d'introduction ainsi qu'un procédé d'extrusion, un procédé de
5 modification et un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une telle extrudeuse.

La technique dite de l'extrusion réactive consiste à utiliser des dispositifs bien connus d'extrusion de matériaux à extruder à l'état fondu (appelés plus simplement extrudeuses).

10 Cette technique de l'extrusion réactive est utilisée non seulement pour l'extrusion de matériaux polymériques, pour la synthèse de matériaux polymériques au départ de matériaux à polymériser mais aussi pour la transformation chimique ultérieure des matériaux polymériques obtenus. Ces différents procédés nécessitent habituellement l'ajout d'au moins un composé
15 chimique.

Une difficulté majeure rencontrée lors de l'application de cette technique apparaît lorsque des composés chimiques à l'état fluidifié doivent être ajoutés. Il est en effet alors très difficile d'assurer leur incorporation dans le matériau à extruder sans que des problèmes dus à la distribution hétérogène des composés
20 chimiques dans le matériau à extruder apparaissent.

Ceci est d'autant plus vrai lorsque les quantités de composés chimiques à introduire sont relativement faibles, par exemple de quelques dizaines à quelques centaines de microlitres par minute.

Une des solutions déjà proposées par le passé a été de diluer les composés
25 chimiques dans des solvants organiques. Des inconvénients majeurs ont cependant été rencontrés lors de l'utilisation de ces solvants. Parmi ceux-ci, on peut notamment citer la solubilité limitée de certains composés chimiques dans les solvants organiques, la toxicité de certains de ces solvants organiques, le temps nécessaire pour préparer les solutions de composés chimiques dans les
30 solvants, l'élimination du solvant par après mais aussi l'apparition de réactions secondaires non souhaitées dues à la présence de solvant.

Une autre solution a été d'imprégner le matériau à extruder avec le ou les composés chimiques avant de les introduire dans l'extrudeuse. Cette solution demande néanmoins une manipulation supplémentaire qui est coûteuse et laborieuse. De plus, elle ne permet pas toujours d'avoir une flexibilité élevée quant à l'introduction des composés chimiques.

Afin de remédier aux inconvénients présentés par les solutions proposées par le passé, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé permettant d'incorporer de manière continue au moins un composé chimique.

A cet effet, la présente invention concerne tout d'abord un procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon lequel on effectue les étapes suivantes :

- introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
- introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
- extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.

Lors de cette dernière étape du procédé selon l'invention, le dioxyde de carbone peut être mélangé ou non avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique. De manière préférée, le dioxyde de carbone étant à l'état gazeux dans l'extrudeuse, il n'est pas mélangé avec le matériau à extruder au même titre que le composé chimique.

Par extrudeuse, on entend désigner tout dispositif continu comprenant au moins une zone d'alimentation et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

L'extrudeuse peut comprendre notamment les parties suivantes :

- i. au moins une zone d'alimentation (trémie d'alimentation ou injecteur),
- ii. un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation du matériau à extruder,
- iii. éventuellement un ou plusieurs éléments malaxeurs,
- iv. une ou plusieurs zones d'échauffement et/ou de réaction dans lesquelles le matériau à extruder est à l'état fluidifié,
- v. à la sortie, une zone de compression suivie d'une zone d'évacuation, la zone de compression ayant pour fonction de compresser la matière à extruder afin de la forcer au travers de la zone d'évacuation de l'extrudeuse,

Les parties (i) à (v) ne sont pas nécessairement disposées dans cet ordre.

La zone d'évacuation peut en outre éventuellement être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film.

Les extrudeuses pouvant convenir sont notamment les extrudeuses du type monovis, les extrudeuses du type co-malaxeur telles que par exemple les extrudeuses commercialisée par la société BUSS, les extrudeuses du type bi-vis co-rotatives interpénétrées ou non interpénétrées telles que commercialisées par exemple par la société WERNER & PLEIDERER, les extrudeuses du type bi-vis contrarotatives interpénétrées ou non interpénétrées et les extrudeuses du type multi-vis. Avantageusement, il sera fait appel à une extrudeuse basée sur le travail de deux vis, qu'elles soient co- ou contra-rotatives.

De manière préférée, dans le procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse selon l'invention, le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Tout dispositif permettant l'introduction du mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone peut être utilisé. Un dispositif particulièrement préféré est le dispositif selon l'invention.

Le procédé selon l'invention se caractérise également par le fait que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.

De manière particulièrement préférée, le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'un dispositif d'introduction comprenant un injecteur disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

Selon les conditions de température et de pression, le dioxyde de carbone peut être à l'état liquide, gazeux ou supercritique. Si la pression est supérieure à 74 bar et la température supérieure à 31,4 °C, comme c'est habituellement le cas dans l'injecteur utilisé pour l'introduction dans l'extrudeuse, le dioxyde de carbone est à l'état supercritique.

Par composé chimique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout composé chimique choisi parmi les composés chimiques capables de générer une modification chimique d'un matériau polymérique, ceux capables de générer une polymérisation d'un matériau à polymériser en un matériau polymérique (appelés aussi amorceurs chimiques) mais aussi ceux qui ne

gènèrent pas de modification chimique dans le matériau polymérique mais qui lui apportent certains avantages après qu'ils aient été extrudés en sa présence. Parmi cette dernière catégorie, on peut citer par exemple des additifs classiques des matériaux polymériques (stabilisants, lubrifiants, ...).

5 Le procédé selon l'invention s'applique donc non seulement à l'introduction dans l'extrudeuse d'un composé chimique unique en mélange avec le dioxyde de carbone, mais aussi à l'introduction de plusieurs composés chimiques en mélange avec le dioxyde de carbone et à l'introduction d'un ou de plusieurs mélanges d'un ou de plusieurs composés chimiques en mélange avec le
10 dioxyde de carbone.

 Le ou les composés chimiques introduits au moyen du procédé selon l'invention sont de préférence à l'état fluidifié.

 Par composé chimique à l'état fluidifié, on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout composé chimique se trouvant dans un état fluide à la
15 température et à la pression d'introduction dans l'extrudeuse. Parmi ceux-ci, on peut citer les composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire mais aussi les composés chimiques qui, bien qu'étant solides à la température ordinaire, sont liquides, éventuellement visqueux, à la température et à la
 pression du dispositif d'introduction dans l'extrudeuse.

20 Par "un matériau à extruder", on entend désigner, aux fins de la présente invention, tout matériau capable d'être extrudé. On peut citer par exemple les matériaux polymériques mais aussi les matériaux à polymériser. Le terme "un matériau" désigne, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau unique qu'un mélange de plusieurs matériaux. Le procédé selon la présente
25 invention s'applique dès lors pour un ou plusieurs matériaux polymériques, un ou plusieurs matériaux à polymériser mais aussi les mélanges d'au moins un matériau polymérique et d'au moins un matériau à polymériser.

 Par "matériau à extruder à l'état fluidifié", on entend désigner, aux fins de la présente invention, que le matériau à extruder défini ci-dessus se trouve dans
30 un état fluide, autrement dit liquide, éventuellement visqueux, à la température et à la pression de l'extrudeuse. En règle générale, dans le procédé selon l'invention, les matériaux à polymériser sont à l'état liquide et les matériaux polymériques sont à l'état liquide visqueux à la température et à la pression de l'extrudeuse.

35 L'invention concerne également un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse.

A cet effet, l'invention concerne un dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse comprenant au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.

- Selon un mode de réalisation avantageux, le dispositif d'introduction
- 5 comprend :
- une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
 - une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre
 - 10 - une chambre de mélange et
 - un injecteur.

Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire tout composé chimique à l'état fluidifié.

- Ainsi, le dispositif selon l'invention est en général bien adapté pour
- 15 introduire des composés chimiques qui sont liquides à la température ordinaire. En général, le dispositif selon l'invention peut également être utilisé pour introduire des composés chimiques qui sont solides à la température ordinaire. Dans ce dernier cas, une adaptation du dispositif est nécessaire pour qu'il puisse être porté à une température telle que ces composés chimiques se retrouvent dans
- 20 un état fluidifié, autrement dit liquide, éventuellement visqueux.

Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique inférieures ou égales à 2 ml/min., de manière préférée inférieures ou égales à 1 ml/min., de manière particulièrement préférée inférieures ou égales à 600 μ l/min.

- 25 Le dispositif selon l'invention est habituellement bien adapté pour introduire des quantités de composé chimique supérieures ou égales à 1 μ l/min., de manière préférée supérieures ou égales à 3 μ l/min., de manière particulièrement préférée supérieures ou égales à 5 μ l/min.

- De manière préférée, le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à
- 30 son arrivée dans la pompe (1'). Pour ce faire, un cryo-thermostat est généralement placé entre le réservoir de dioxyde de carbone et la pompe 1'.

- En ce qui concerne les pompes utilisées pour l'alimentation du ou des composés chimiques et du dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, toute pompe permettant de faire circuler de faibles quantités de composés peut
- 35 être utilisée.

Toute chambre de mélange assurant un mélange optimal du ou des composés chimiques introduits en faible quantité et du dioxyde de carbone, peut être utilisée dans le dispositif selon l'invention, qu'elle soit équipée ou non d'un système d'agitation.

- 5 La chambre de mélange utilisée de préférence dans le dispositif selon l'invention est équipée d'un système d'agitation.

- Habituellement, la quantité du ou des composés chimiques dans le mélange de celui-ci ou de ceux-ci avec le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange, est inférieure ou égale à 50 %, de préférence inférieure ou égale à
10 30 %, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 15 % en volume.

 Tout injecteur pouvant travailler sous pression élevée peut être utilisé dans le dispositif selon l'invention.

- Un capteur de pression est habituellement utilisé pour relever la pression
15 au niveau de l'injecteur.

 La pression au niveau de l'injecteur est habituellement d'au moins 74 bar, de préférence d'au moins 85 bar, de manière particulièrement préférée d'au moins 90 bar, de manière tout particulièrement préférée d'au moins 100 bar.

- Habituellement, lorsque la température au niveau de l'injecteur est
20 suffisamment élevée, le dioxyde de carbone est alors à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

 Le dispositif selon l'invention peut équiper tout type d'extrudeuse telle que définie ci-dessus.

- Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également une
25 extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'invention.

- Par au moins un dispositif d'introduction, on entend désigner un ou plusieurs dispositifs d'introduction qui permettent d'introduire simultanément ou
30 séparément un ou plusieurs composés chimiques dans le flux de matériau à extruder.

- L'extrudeuse peut également contenir, de préférence après la zone (iv), une zone de dégazage afin d'éliminer les quantités excessives de composés chimiques n'ayant pas réagi, le dioxyde de carbone et éventuellement les sous-
35 produits générés lors de l'extrusion. Le dioxyde de carbone peut également être évacué par la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

L'injecteur de chaque dispositif d'introduction est de préférence disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion.

Avantageusement, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est
5 disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié. De cette manière, le ou les composés chimiques introduits sont pulvérisés sur le matériau à l'état fluidifié ou injectés dans le matériau fluidifié.

Une telle extrudeuse est particulièrement intéressante pour l'extrusion, la modification chimique et la synthèse de matériaux polymériques.

10 Par matériau polymérique, on entend désigner, aux fins de la présente invention, aussi bien un matériau polymérique unique que les mélanges d'au moins deux matériaux polymériques.

Parmi les matériaux polymériques, on peut citer par exemple les polymères vinyliques mais aussi les polyesters aliphatiques thermoplastiques. Parmi les
15 polymères vinyliques, on peut citer les homopolymères et copolymères d'oléfines et les homopolymères et copolymères vinyliques halogénés. Parmi ces derniers, on peut nommer les homopolymères et copolymères du fluorure de vinylidène. Parmi les polyesters aliphatiques thermoplastiques, on peut citer par exemple les polymères de l' ϵ -caprolactone.

20 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
25 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
- on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
- on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans
30 la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse
35 décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

Un tel procédé de modification est particulièrement intéressant pour la modification de matériaux polymériques, tels ceux cités ci-dessus, par réaction avec un composé chimique comme par exemple un peroxyde organique.

- 15 Selon un autre aspect de la présente invention, on propose également un procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen de l'extrudeuse décrite ci-dessus, selon lequel :

- on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique ainsi formé.

30 Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, au moins un des composés chimiques est un amorceur chimique c'est-à-dire un composé capable d'amorcer la polymérisation du matériau à polymériser.

- 35 Dans le procédé de synthèse d'un matériau polymérique selon l'invention, l'injecteur de chaque dispositif d'introduction pour le ou les amorceurs

chimiques est de préférence disposé perpendiculairement à la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

Un mode de réalisation avantageux du dispositif d'introduction est décrit plus en détail à titre d'illustration à la figure 1.

5 La figure 1 représente un réservoir 6 pour un composé chimique (il pourrait y en avoir plusieurs au sens de la présente invention) qui est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1. Le dioxyde de carbone contenu dans le réservoir 4 est refroidi dans le cryo-thermostat 3 avant
10 d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du ou des (si plusieurs réservoirs sont présents) composés chimiques et du dioxyde de carbone réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué vers l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le dispositif selon l'invention présente de nombreux avantages. Ainsi, il
15 permet d'incorporer de manière continue un ou plusieurs composés chimiques dans un matériau à extruder. Il permet par ailleurs d'introduire de faibles quantités de ce ou ces composés chimiques, et cela avec un débit d'introduction régulier qui peut par ailleurs être maintenu constant et ce, même lorsque les débits en composés chimiques sont particulièrement faibles. Le dispositif selon
20 l'invention permet en outre d'éviter l'usage de solvants organiques dont les désavantages ont été cités ci-dessus. Il permet aussi d'éviter des temps de purge relativement longs et un nettoyage lourd et difficile de l'installation. Le dispositif selon l'invention présente enfin l'avantage d'une haute flexibilité quant à la quantité du ou des composés chimiques à introduire et quant à l'endroit où
25 l'introduction du ou des composés chimiques peut avoir lieu.

L'exemple qui suit sert à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple

Cet exemple décrit la modification d'un polymère de l' ϵ -caprolactone par
30 la réaction de celui-ci avec un composé chimique qui est un peroxyde organique.

Polymère de l' ϵ -caprolactone

Le polymère de l' ϵ -caprolactone est la poly- ϵ -caprolactone CAPA® 680 vendue par SOLVAY INTEROX.

Elle est caractérisée par une masse moléculaire moyenne en nombre de
35 70 000 g/mole. La masse moléculaire est mesurée par chromatographie par perméation de gel, en utilisant le chloroforme comme solvant, au moyen d'une

colonne de type Polymer Laboratories Mix-C et d'un réfractomètre de type Waters Differential Refractometer R401. La concentration de l'échantillon est de 20 mg/ml et le débit de 1 ml/min. Les standards utilisés sont des standards polystyrène et le facteur de conversion utilisé est de 0,6.

- 5 La poly-ε-caprolactone se caractérise par une température de fusion de 58-60 °C mesurée par analyse thermique différentielle, au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 °K/min.

- La poly-ε-caprolactone se caractérise également par un MFI de 2,11 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.

Peroxyde organique

Le peroxyde organique est le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) vendu sous la marque LUPERSOL® 101 par PEROXID CHEMIE.

- 15 Extrudeuse

L'extrudeuse utilisée est l'extrudeuse double vis co-rotative WERNER & PFLEIDERER ZSK® 40. Le diamètre des vis est de 40 mm et leur longueur est de 1360 mm. La vitesse de rotation des vis est de 200 rpm (rotations par minute).

- 20 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement une zone d'alimentation, une zone de fusion de la matière, une zone d'homogénéisation, une zone de réaction et une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression. Chacune de ces zones se trouve à une température bien spécifique.

- 25 La zone d'alimentation se trouve à une température inférieure ou égale à 20 °C.

La zone de fusion de la matière se trouve à une température de 130 °C. Le DHBP est introduit dans cette zone en mélange avec le dioxyde de carbone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessous.

- La zone d'homogénéisation se trouve à une température de 130 °C.

- 30 La zone de réaction se trouve à une température de 180 °C.

La zone de compression est à une température de 180 °C.

La zone d'évacuation est à une température de 180 °C.

Dispositif d'introduction

- 35 Le dispositif d'introduction du mélange du peroxyde organique et du dioxyde de carbone est schématiquement représenté à la figure 1.

Le DHBP contenu dans le réservoir 6 est alimenté à la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire de la pompe 1. Le dioxyde de carbone liquide contenu dans le réservoir 4 est refroidi à -10°C dans le cryothermostat 3 avant d'être alimenté dans la chambre de mélange 2 par l'intermédiaire d'une pompe 1'. Le mélange du DHBP et du dioxyde de carbone liquide réalisé dans la chambre de mélange est ensuite évacué dans l'injecteur 7 dont la pression est relevée au moyen d'un capteur de pression 5.

Le réservoir de dioxyde de carbone liquide 4 est une bonbonne sous pression de dioxyde de carbone.

Les pompes 1 et 1' sont des pompes du type GILSON 305 ou 306. La tête de la pompe 1' prévue pour le dioxyde de carbone est équipée d'un thermostat kit 5/10/25SG de GILSON qui permet de refroidir la tête à -10°C . Le liquide refroidissant est l'isopropanol refroidi dans un cryo-thermostat type JUBALO F30.

Ce même cryo-thermostat est utilisé pour refroidir le dioxyde de carbone liquide (cryo-thermostat 3)

La chambre de mélange 2 est un mélangeur analytique muni d'une hélice du type GILSON 811C.

L'injecteur 7 est un injecteur permettant de travailler sous haute pression (supérieure à 74 bar).

Un capteur de pression 5 du type GILSON 806 est placé entre la pompe 1' et la chambre de mélange 2 afin de relever la pression dans l'injecteur (entre 90 et 120 bar).

L'injecteur du dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion. Il est précisément disposé perpendiculairement à la zone de fusion de l'extrudeuse. Le dioxyde de carbone se trouve généralement à l'état supercritique au niveau de l'injecteur.

Modification du polymère de l' ϵ -caprolactone par le DHBP

La poly- ϵ -caprolactone CAPA[®] 680 est introduite dans la zone d'alimentation de l'extrudeuse décrite ci-dessus avec un débit de 30 kg/h et se propage au travers des différentes zones de l'extrudeuse.

Dans la zone de fusion de l'extrudeuse, le DHBP, en mélange avec le dioxyde de carbone, est pulvérisé sur la poly- ϵ -caprolactone au moyen du dispositif d'introduction décrit ci-dessus. Le DHBP est introduit à raison de 1 g

par kg de poly-ε-caprolactone CAPA® 680 et à raison de 570 µl de DHBP dans 5 ml de dioxyde de carbone par minute.

- 5 La poly-ε-caprolactone obtenue se caractérise par un MFI de 0,42 dg/min, obtenu en mesurant la quantité de polymère passant au travers d'une filière cylindrique calibrée (hauteur 8 mm +/- 0,025, diamètre 2,095 mm +/- 0,003), à une température de 100 °C et sous l'action d'une masse de 5 kg.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes :
- 5 - introduire un matériau à extruder dans l'extrudeuse,
 - introduire dans l'extrudeuse au moins un mélange d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone et
 - extruder le matériau ensemble avec le ou les mélanges.
- 10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits dans une zone de l'extrudeuse où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.
- 15 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le ou les mélanges d'au moins un composé chimique et du dioxyde de carbone sont introduits au moyen d'au moins un dispositif d'introduction comportant un injecteur disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse.
- 20 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les composés chimiques sont à l'état fluidifié.
- 5 - Dispositif d'introduction d'au moins un composé chimique dans une extrudeuse, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux pompes, une chambre de mélange et un injecteur.
- 25 6 - Dispositif selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comprend
 - une pompe (1) pour l'alimentation d'au moins un composé chimique dans la chambre de mélange,
 - une pompe (1') pour l'alimentation de dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
 - une chambre de mélange et
 - un injecteur.
- 30 7 - Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dioxyde de carbone est refroidi préalablement à son arrivée dans la pompe (1').

8 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la chambre de mélange est équipée d'un système d'agitation.

5 9 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la pression au niveau de l'injecteur est relevée au moyen d'un capteur de pression.

10 - Extrudeuse comprenant une zone d'alimentation, une zone de compression et une zone d'évacuation, équipée d'au moins un dispositif d'introduction selon l'une des revendications 5 à 9.

10 11 - Extrudeuse selon la revendication 10, comprenant une vis d'extrusion et un fourreau, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement au fourreau de l'extrudeuse et débouche tangentiellement au filet de la vis d'extrusion.

15 12 - Extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, dans laquelle l'injecteur de chaque dispositif d'introduction est disposé perpendiculairement à une zone où le matériau à extruder est à l'état fluidifié.

13 - Procédé d'extrusion d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,
- 20 - dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - 25 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
 - on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
 - on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges.

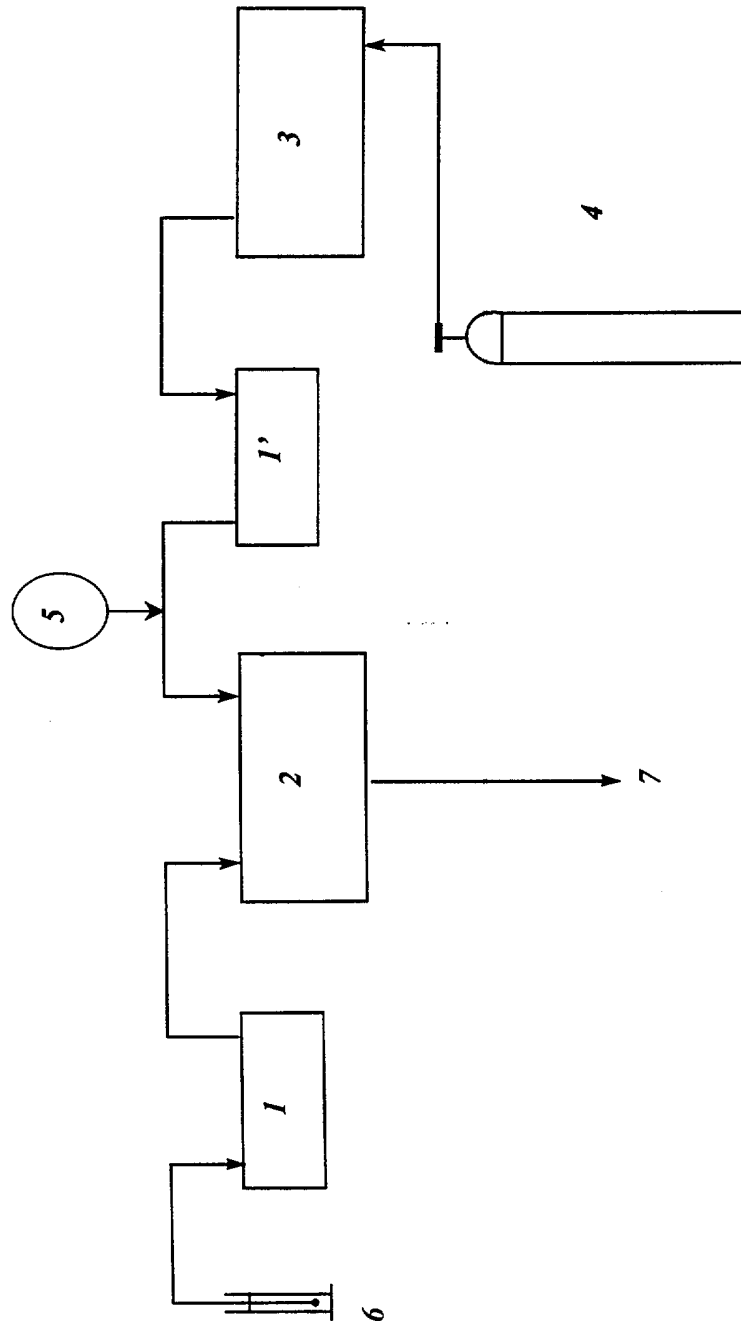
30 14 - Procédé de modification d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- on introduit un matériau polymérique dans l'extrudeuse,

- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau polymérique ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau polymérique.

15 - Procédé de synthèse d'un matériau polymérique au moyen d'une extrudeuse selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que :

- 15 - on introduit un matériau à polymériser dans l'extrudeuse,
- dans chaque dispositif d'introduction présent :
 - on introduit au moins un composé chimique, via une pompe, dans la chambre de mélange,
 - on introduit le dioxyde de carbone, préalablement refroidi, via une pompe dans la chambre de mélange,
 - on mélange le ou les composés chimiques et le dioxyde de carbone dans la chambre de mélange,
- on introduit le ou les mélanges ainsi obtenus à l'intérieur de l'extrudeuse et
- on extrude le matériau à polymériser ensemble avec le ou les mélanges dans des conditions permettant une réaction entre au moins un des composés chimiques et le matériau à polymériser et on extrude le matériau polymérique ainsi formé.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7535
BE 9900511

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 96 14354 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE ; KRUECKE WERNER (DE)) 17 mai 1996 (1996-05-17) * abrégé * * page 2, ligne 1 - page 4, ligne 1 * * page 8, ligne 10 - page 9, ligne 4 * * page 10, ligne 16 - ligne 21 * ---	1-15	B29C47/10 B29C67/24 C08G63/08
A	US 5 468 837 A (WAUTIER HENRI) 21 novembre 1995 (1995-11-21) * exemples * ---	1-15	
A	EP 0 878 289 A (SOLVAY) 18 novembre 1998 (1998-11-18) * page 6, ligne 39 - page 7, ligne 10 * * revendications 1-4 * ---	1,5, 13-15	
A	FR 2 563 836 A (ANHYDRIDE CARBONIQUE IND) 8 novembre 1985 (1985-11-08) * le document en entier * ---	1-13	
A	EP 0 796 714 A (SOLVAY) 24 septembre 1997 (1997-09-24) * le document en entier * ---	1,6-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) B29C C08G
A	PARK C B ET AL: "FILAMENTARY EXTRUSION OF MICROCELLULAR POLYMERS USING A RAPID DECOMPRESSIVE ELEMENT" POLYMER ENGINEERING & SCIENCE, US, SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, vol. 36, no. 1, 15 janvier 1996 (1996-01-15), pages 34-48, XP000583331 ISSN: 0032-3888 * figure 11 * --- -/-	6-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 avril 2000		JENSEN, K	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7535
BE 9900511

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	US 3 461 498 A (RAMAIKA LAWRENCE T) 19 août 1969 (1969-08-19) * le document en entier *	6-12	

A	US 5 882 787 A (CLAEYS IVAN ET AL) 16 mars 1999 (1999-03-16) * abrégé * * colonne 6, ligne 39 - ligne 57 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 avril 2000		JENSEN, K	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

3

EPO FORM 1503 03 82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**B0 7535
BE 9900511**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

12-04-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9614354 A	17-05-1996	DE 4439082 A	09-05-1996
		DE 19502708 A	01-08-1996
		AT 164864 T	15-04-1998
		CN 1158626 A	03-09-1997
		DE 59501858 D	14-05-1998
		EP 0766713 A	09-04-1997
		ES 2117451 T	01-08-1998
		JP 10508626 T	25-08-1998
		PL 320000 A	01-09-1997
US 5468837 A	21-11-1995	BE 1007036 A	28-02-1995
		AT 182907 T	15-08-1999
		BR 9401988 A	07-03-1995
		DE 69419824 D	09-09-1999
		DE 69419824 T	17-02-2000
		EP 0626405 A	30-11-1994
		JP 7053686 A	28-02-1995
EP 0878289 A	18-11-1998	BE 1011157 A	04-05-1999
		JP 11070579 A	16-03-1999
FR 2563836 A	08-11-1985	AUCUN	
EP 0796714 A	24-09-1997	BE 1010081 A	02-12-1997
US 3461498 A	19-08-1969	AUCUN	
US 5882787 A	16-03-1999	FR 2741351 A	23-05-1997
		BR 9605677 A	18-08-1998
		CA 2190522 A	23-05-1997
		EP 0775720 A	28-05-1997
		JP 9188749 A	22-07-1997