



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013721A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0089

Classif. Internat. : C08J B29C

Date de délivrance le : 02 Juillet 2002

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

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 03 Février 2000 à 11H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : KANEKA CORPORATION
2-4, Nakanoshima 3-chome, Kita-Ku, Osaka-shi, OSAKA 530-8288(JAPON)

représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de Livourne 7, -
B 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PARTICULES PRE-EXPANSEES DE RESINE DE PROPYLENE, PROCEDE DE PRODUCTION ET DISPOSITIF DE RESTRICTION DE DEBIT.

INVENTEUR(S) : Tsuyoshi Mihayashi, c/o Osakakojo of Kaneka Corporation 1-1, Torikainishi 5-chome, Settsu-shi, Osaka 566-0072 (JP); Nobuhisa Ohta, c/o Osakakojo of Kaneka Corporation 1-1, Torikainishi 5-chome, Settsu-shi, Osaka 566-0072 (JP); Naruhiko Akamatsu, c/o Osakakojo of Kaneka Corporation, 1-1, Torikainishi 5-chome, Settsu-shi, Osaka 566-0072 (JP); Yutaka Yanagihara, c/o Osakakojo of Kaneka Corporation, 1-1, Torikainishi 5-chome, Settsu-shi, Osaka 566-0072 (JP); Takeshi Satou, c/o Osakakojo of Kaneka Corporation, 1-1, Torikainishi 5-chome, Settsu-shi, Osaka 566-0072 (JP)

PRIORITE(S) 04.02.99 JP JPA 26817 15.03.99 JP JPA 69184

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).

Pour expédition certifiée conforme

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 02 Juillet 2002
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

**"PARTICULES PRE-EXPANSEES DE RESINE DE PROPYLENE,
PROCEDE DE PRODUCTION ET DISPOSITIF DE RESTRICTION DE
DEBIT"**

La présente invention se rapporte à des particules pré-
5 expansées de résine de polypropylène et à un procédé pour leur
production. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à des particules
pré-expansées de résine de polypropylène que l'on peut adéquatement
utiliser, par exemple, en tant que matière première pour articles
expansés en moule, ainsi qu'à un procédé pour leur préparation.
10 L'invention se rapporte également à un dispositif à restriction de débit,
utilisé comme organe de détente lors de la préparation des particules
expansées par dispersion de particules de résine thermoplastique dans
un milieu de dispersion aqueux dans une enceinte pressurisée,
imprégnation d'un agent porogène et détente du mélange dans une
15 atmosphère à moindre pression, ainsi qu'à une filière d'étirage équipée
du dispositif de restriction de débit.

On a connu conventionnellement un procédé de
préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène par
dispersion de particules de résine de polypropylène dans un milieu de
20 dispersion aqueux et détente du mélange dans une atmosphère à
moindre pression après chauffage et pressurisation, et un procédé de
préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène
utilisant une résine de polypropylène contenant une structure présentant
deux températures de fusion sur une courbe DSC mesurée par
25 calorimétrie différentielle, en vue de conférer une excellente moulabilité

en moule (exposé par exemple dans la publication de brevet japonais non examiné n° 176336/1984).

On connaît conventionnellement un procédé de préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène, dans lequel un
5 gaz inorganique tel que le dioxyde de carbone gazeux, l'azote ou l'air est utilisé en tant qu'agent porogène (exposé par exemple dans les publications de brevet japonais non examiné n°s 221440/1985, 229936/1985 et 259724/1996).

Toutefois, si l'on prépare des particules pré-expansées en
10 utilisant une résine de polypropylène telle qu'un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène en utilisant le gaz inorganique susmentionné en tant qu'agent porogène, il devient impossible d'expanser les particules pré-expansées à un taux élevé d'expansion. Etant donné que la force d'expansion de l'agent porogène devient
15 insuffisante par suite d'un manque de solubilité dans la résine du gaz inorganique utilisé comme agent porogène, il devient impossible d'utiliser efficacement la force d'expansion comme taux d'expansion des particules pré-expansées par suite d'une haute transparence.

C'est pourquoi les inventeurs ont mis au point et documenté
20 une excellente méthode de préparation de particules pré-expansées présentant les propriétés souhaitées, par dispersion de la résine de polypropylène et des particules de résine, où un polymère hydrophile constitue la résine de base, dans un milieu de dispersion aqueux, puis chauffage du mélange au moins jusqu'à la température de
25 ramollissement de la résine de polypropylène pour obtenir des particules de résine contenant de l'eau à une teneur en eau de 1 à 50%, puis détente du mélange dans une atmosphère à moindre pression afin d'expanser les particules de résine hydratées, en utilisant l'eau d'un solvant comme agent porogène, sans utilisation d'agent porogène volatil,
30 et/ou un agent porogène gazeux inorganique (fascicule de la demande

de brevet japonais n° 84124/1996). La méthode est un excellent procédé, car elle est sûre et ne comporte pas de risque d'inflammabilité, l'agent porogène est bon marché et respecte l'environnement, et il devient aisé d'augmenter le taux d'expansion vis-à-vis du cas où l'on
5 utilise un agent porogène gazeux inorganique tel que l'air ou l'azote. Il présente toutefois l'inconvénient de rendre difficile une augmentation du taux d'expansion si la différence entre les pressions intérieure et extérieure de l'enceinte pressurisée (pression d'expansion) n'est pas relativement élevée, car sa température d'ébullition et sa chaleur latente
10 d'évaporation sont élevées vis-à-vis de celles de l'agent porogène conventionnel.

Cet inconvénient est dû au phénomène par lequel, entre les deux températures de fusion représentées à la Fig. 1, une quantité endothermique ΔH au point de fusion supérieur est en étroite relation
15 avec le taux d'expansion des particules pré-expansées, et le taux d'expansion des particules pré-expansées diminue de manière linéaire lorsque la quantité endothermique ΔH de la température de fusion supérieure augmente. La même chose ressort du cas de l'utilisation d'un agent porogène inorganique comme le dioxyde de carbone, comme
20 exposé dans la publication de brevet japonais non examiné n° 259724/1996.

D'autre part, il a été rapporté que la quantité endothermique de la température de fusion supérieure est étroitement liée à la moulabilité inmould, et qu'il est nécessaire de maintenir la quantité
25 endothermique dans une plage constante pour conserver une excellente moulabilité inmould (voir par exemple la publication de brevet japonais non examiné n° 20662/1996).

Il est donc nécessaire de maintenir la quantité endothermique dans une plage constante, où la moulabilité inmould

demeure excellente, et d'augmenter la pression d'expansion pour augmenter le taux d'expansion.

On connaît conventionnellement un procédé de préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène, en particulier en utilisant un agent porogène inorganique, ce procédé étant destiné à la préparation de particules pré-expansées contenant une structure cristalline présentant deux points de fusion sur une courbe DSC. Par exemple, les publications de brevet japonais non examiné n° 17615/1993 et 223347/1991 exposent que le produit visé peut être obtenu par maintien de la résine de polypropylène non réticulée aux environs de la température d'expansion pendant 5 à 90 minutes, de préférence de 15 à 90 minutes. Le maintien susmentionné est toutefois divisé en deux étapes et le schéma de conduite est complexe. On a compris que l'effet du taux d'expansion est insuffisant, dans l'invention, lorsque l'on utilise une commande de température en deux étapes telle que décrite par exemple dans la demande de brevet japonais non examiné n° 17615/1993, où la différence entre la température de maintien de la première étape et celle de la deuxième étape est de 5°C, et le temps de maintien à la première et à la deuxième étape est de 15 minutes.

D'autre part, la publication de brevet japonais non examiné n° 176336/1984 expose que la moulabilité in mould devient excellente lorsque l'on augmente la différence de température ΔT entre les deux températures de fusion des particules pré-expansées d'une résine de polypropylène sur une courbe DSC mesurée par calorimétrie différentielle. Ce document expose que la différence de température correspondant à ΔT est de préférence d'au moins 5°C. La publication ne donne toutefois pas de description succincte de particules pré-expansées présentant un ΔT de plus de 13°C, ni d'un procédé de préparation des particules pré-expansées.

Conventionnellement, des particules pré-expansées sont généralement préparées par chauffage de particules de résine thermoplastique dispersées dans un milieu de dispersion aqueux, et détente du mélange dans une atmosphère de moindre pression afin
5 d'expanser les particules de résine thermoplastique.

La détente de particules de résine thermoplastique est généralement réalisée par passage dans une ouverture ménagée dans un dispositif à restriction de débit d'un type orifice ou d'un type tuyère (exposé dans la publication de brevet japonais non examiné n°
10 197027/1983). La détente est également effectuée par passages répétés dans une ouverture ménagée dans une multiplicité de dispositifs à restriction de débit disposés en série dans la direction de la détente (exposé dans la publication de brevet japonais non examiné n° 4909/1988).

15 Des exemples de résines thermoplastiques sont une résine de styrène, une résine de chlorure de vinyle, une résine polyamide, une résine polyester, une résine polyoléfinique etc. Des particules présentant une forme souhaitée, par exemple en sphère, en colonne, en colonne elliptique ou en cube, sont préparées à partir de ces résines. Un agent
20 porogène volatil, un gaz inorganique ou de l'eau sont utilisés en tant qu'agent porogène (voir le fascicule W097/38048).

On utilise généralement, comme dispositif de restriction de débit du type orifice ou du type tuyère ménagé sur la partie de détente, un plateau présentant de 1 à 10 fentes, dont la largeur est de 4 à 20 mm,
25 la hauteur de 4 à 20 mm et la profondeur à la partie la plus étroite de 5 à 200 mm, ou bien un plateau présentant de 1 à 10 trous, dont la surface est de 10 à 400 mm², et la profondeur à la partie la plus étroite de 5 à 200 mm. Si le taux d'expansion des particules expansées est augmenté par le procédé décrit plus haut, cette augmentation est réalisée par
30 augmentation de la pression dans l'enceinte pressurisée.

Si toutefois l'on utilise un agent porogène volatil en tant qu'agent porogène, il devient nécessaire d'augmenter la quantité d'agent porogène, ce qui est désavantageux au niveau du processus de production et de l'économie.

- 5 Si l'on prépare les particules expansées en utilisant un gaz inorganique ou de l'eau en tant qu'agent porogène, il devient économiquement désavantageux d'obtenir des particules expansées présentant le taux élevé d'expansion souhaité en augmentant la pression intérieure de l'enceinte pressurisée, le coût de l'équipement nécessaire
- 10 devenant important.

RESUME DE L'INVENTION

- L'augmentation du taux d'expansion est étudiée en maintenant le mélange pendant un temps prolongé dans une plage de température relativement proche de la température d'expansion et ne
- 15 dépassant pas la température d'expansion, sans augmentation de la pression d'expansion. En conséquence, si le mélange est expansé après avoir été maintenu pendant au moins 30 minutes dans une plage de température allant de la température d'expansion à la température d'expansion moins 1°C, la température au pic supérieur est augmentée,
- 20 la température au pic inférieur est abaissée, et il apparaît que la différence de température ΔT au pic supérieur et le taux d'expansion des particules pré-expansées obtenues présentant un ΔT d'au moins 20°C deviennent nettement différents de ceux de particules pré-expansées présentant un ΔT d'un maximum de 20°C, et que le taux d'expansion est
- 25 amélioré pour un même ΔH . Lorsque l'on étudie la relation entre la différence de température ΔT des deux températures de fusion et le taux d'amélioration décrit ci-après, le taux d'amélioration augmente linéairement avec ΔT et l'effet d'amélioration du taux d'expansion devient important.

Lorsque l'on procède à une expérience de moulage pour in-mould en utilisant des particules pré-expansées d'une résine de polypropylène présentant un ΔT d'au moins 20°C, la pression de vapeur au moulage peut être abaissée et la plage de chauffage est élargie, et
5 l'on obtient ainsi un article moulé doté d'excellentes propriétés grâce à une excellente adhérence au moule.

En fait, l'invention se rapporte à des particules pré-expansées de résine de polypropylène comprenant une composition de résine de polypropylène contenant 100 parties en poids de (A) un
10 copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène contenant de 1,5 à 4,5% en poids d'éthylène et de 0,001 à 10 parties en poids de (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique, lesdites particules pré-expansées présentant deux températures de fusion sur une courbe DSC mesurée par calorimétrie différentielle à
15 balayage, et une différence de température ΔT entre ces deux températures de fusion d'au moins 20°C, ainsi qu'à un procédé de préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène, comprenant la dispersion de particules de résine comprenant une composition de résine de polypropylène contenant 100 parties en poids
20 (A) d'un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène, contenant de 1,5 à 4,5% en poids et de 0,001 à 10 parties en poids de (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique, dans un milieu aqueux et une enceinte pressurisée, de manière à obtenir un mélange, chauffage du mélange jusqu'à une température d'expansion
25 supérieure à la température de ramollissement des particules de résine, introduction d'un gaz inorganique et détente du mélange dans une atmosphère à une pression inférieure à la pression intérieure de l'enceinte pressurisée; ledit mélange étant expansé après que sa température ait été maintenue dans une plage de température ne

dépassant pas la température d'expansion et atteignant au moins (la température d'expansion moins 1°C) pendant au moins 30 minutes.

Il a été étudié ce qui suit:

(1) des particules expansées présentant un taux élevé
5 d'expansion peuvent être obtenues dans le cas de l'utilisation d'un agent porogène volatil en tant qu'agent porogène, même si la pression interne avant détente est ajustée à un faible niveau et que la quantité d'agent porogène diminue.

(2) des particules pré-expansées présentant un taux élevé
10 d'expansion peuvent être obtenues dans le cas où l'on utilise un gaz inorganique ou de l'eau en tant qu'agent porogène, même si les conditions sont les mêmes qu'avant la détente.

En conséquence, lorsque l'on utilise une ouverture particulière différente de l'ouverture conventionnelle ménagée sur le
15 dispositif à restriction de débit, utilisé comme organe de détente, l'objectif de l'invention est réalisé.

L'invention se rapporte ainsi à un dispositif à restriction de débit, utilisé comme organe de détente pour la préparation de particules expansées par dispersion de particules de résine thermoplastique dans
20 un milieu de dispersion aqueux au sein d'une enceinte pressurisée, imprégnation d'un agent porogène et détente du mélange dans une atmosphère à moindre pression; ledit plateau étant équipé d'au moins une ouverture satisfaisant à l'une des deux conditions suivantes,

(1) $L/H_f \geq 1,5$ mm, $H_n = 1$ à 4 mm, $d = 0$ à 5 mm,

25 (2) $L/H_f < 1,5$ mm, $S = 0,5$ à 10 mm², $d = 0$ à 5 mm

où la largeur frontale ou le grand diamètre de l'ouverture ménagée au dispositif à restriction de débit est L, la hauteur ou le petit diamètre est H_f , la hauteur ou le petit diamètre de la partie la plus étroite de l'ouverture est H_n , la surface à la partie la plus étroite de l'ouverture
30 est S et la profondeur (longueur projetée) est d.

BREVE EXPLICATION DES DESSINS

La Fig. 1 montre une courbe DSC des particules pré-expansées obtenues à l'exemple 1. La courbe DSC est utilisée pour expliciter la différence de température ΔT entre deux températures de fusion, et la quantité endothermique ΔH de la température de fusion la plus élevée. La Fig. 2 montre un graphique explicatif d'un taux d'amélioration obtenu par les points estimés sur base d'une quantité endothermique ΔH de la température de fusion supérieure et du taux d'expansion des particules pré-expansées des exemples comparatifs 1 à 4, qui ne sont pas maintenus entre la température d'expansion et la température d'expansion moins 1°C pendant un temps prolongé. La Fig. 3 montre un graphique illustrant la relation entre la différence de température ΔT des deux températures de fusion et le taux d'amélioration.

La Fig. 4 montre un croquis explicatif d'un dispositif à restriction de débit comportant des fentes et vu de face. La Fig. 5 montre un croquis explicatif d'un dispositif à restriction de débit comportant des trous, vu de face. La Fig. 6 montre une vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d > 0$ en direction axiale. La Fig. 7 montre une autre vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d > 0$ en direction axiale. La Fig. 8 montre une autre vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d > 0$ en direction axiale. La Fig. 9 montre une vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d = 0$ en direction axiale. La Fig. 10 montre une autre vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d = 0$ en direction axiale. La Fig. 11 montre une autre vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un

type d'orifice à $d=0$ en direction axiale. La Fig. 12 montre une vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type de tuyère en direction axiale. La Fig. 13 montre une autre vue en coupe d'une ouverture d'un dispositif à restriction de débit comportant un type de tuyère en direction axiale. La Fig. 14 est une vue explicative d'un équipement de préparation de particules expansées équipé du dispositif à restriction de débit selon l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

Pour obtenir des particules pré-expansées d'une résine de polypropylène selon l'invention (ci-après dénommées "particules pré-expansées de PP") à partir d'une composition de résine de polypropylène (ci-après dénommée "composition de résine PP"), on met en œuvre, en tant que composant (A), un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène (ci-après dénommé "copolymère statistique d'EP (A)") contenant de 1,5 à 4,5, de préférence de 1,5 à 4,0 % en poids d'éthylène. Si la teneur en éthylène est inférieure à 1,5% en poids, la température de fusion de la composition de résine PP devient plus élevée et la résistance à la chaleur, ainsi que la résistance mécanique de l'article moulé obtenu par traitement in mould des particules pré-expansées de PP sont améliorées. Ceci n'est toutefois pas préférable, car la différence entre les deux températures de fusion des particules pré-expansées de PP est plus faible. Si la teneur est supérieure à 4,5% en poids, le ΔT tend à augmenter, mais la résistance à la chaleur et la résistance mécanique des articles moulés diminuent par suite de l'abaissement de la température de fusion, et le taux d'expansion devient faible par suite de l'abaissement de la température d'expansion lors de la préparation des particules pré-expansées de PP.

Le MI (indice de fusion, 230°C, 0,212 MPa) du copolymère statistique d'EP (A) est de préférence de 0,5 à 40 g/10 minutes, plus préférentiellement de 3 à 30 g/10 minutes. Si le MI est inférieur à 0,5

g/10 minutes, il est difficile d'obtenir des particules pré-expansées dotées d'un taux élevé d'expansion, car la viscosité à l'état fondu est trop grande. Si le MI est supérieur à 40 g/10 minutes, il est difficile d'obtenir des particules pré-expansées dotées d'un taux élevé d'expansion, car la viscosité à l'état fondu est faible vis-à-vis de l'allongement de la résine lors de l'expansion et les cellules (alvéoles) se brisent aisément.

La température de fusion d'un copolymère statistique d'EP (A) est généralement de 130 à 165°C, de préférence de 135 à 160°C, ce qui dépend non seulement de la teneur en éthylène, mais aussi du MI, étant donné que, dans l'invention, on met en œuvre un copolymère statistique d'AP(A) d'une teneur en éthylène de 1,5 à 4,5% en poids. Si la température est inférieure à 130°C, le ΔT tend à augmenter par suite de l'importante fraction d'éthylène, mais la résistance à la chaleur et la résistance mécanique de l'article moulé tendent à diminuer. Si la température est supérieure à 165°C, la résistance à la chaleur et la résistance mécanique de l'article moulé sont améliorées, mais il devient difficile d'augmenter ΔT .

Dans la composition de résine PP, on utilise en tant que composant (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique (ci-après dénommé "composant éthyléniquement ionomère (B)"). Le composant éthyléniquement ionomère (B) est utilisé pour augmenter la quantité d'absorption de l'agent porogène dans les particules de la résine (ci-après dénommées "particules de résine PP") de la composition de résine PP.

Le composant éthyléniquement ionomère (B) est de préférence un copolymère contenant de 70 à 97% en poids, de préférence de 80 à 95% en poids d'éthylène, et de 3 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids, d'acide (méth)acrylique, dont les radicaux carboxy sont "salinés" par un ion de métal alcalin tel qu'un ion sodium, un ion potassium ou un ion lithium afin de réaliser une

réticulation intermoléculaire ionique, de manière à assurer une compatibilité suffisante avec une résine de polypropylène et une quantité suffisante d'eau. Le taux d'ionisation est de préférence de 20 à 100%, plus préférentiellement de 50 à 100%. Le taux d'ionisation est mesuré
5 par l'ion métallique introduit (% molaires) par rapport à 100% molaires de groupe carboxyle dans un copolymère d'éthylène et d'acide méth(acrylique).

Des exemples de composants éthyléniquement ionomères (B) sont "HIMILAN 1601", "HIMILAN 1605", "HIMILAN 1707", "HIMILAN
10 1856" de Mitsui Du Pont Chemical Co., "SURLYN 1601", "SURLYN 1605", "SURLYN 1707", "SURLYN 1802", "SURLYN 1901" de E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., etc.

La fraction de composant éthyléniquement ionomère (B) est de 0,001 à 10 parties en poids, de préférence de 0,01 à 10 parties en
15 poids et avantageusement de 0,01 à 5 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids du copolymère statistique d'EP (A). Si la quantité est inférieure à 0,001 partie en poids, l'effet d'amélioration du taux d'expansion est faible vis-à-vis du cas où l'on n'utilise pas de composant éthyléniquement ionomère (B), car la quantité d'eau absorbée dans les
20 particules de résine PP en enceinte pressurisée est réduite. Si la quantité est supérieure à 10 parties en poids, la quantité d'eau absorbée dans les particules de résine PP augmente, mais la stabilité de la production lors de la préparation de particules pré-expansées, ainsi que des propriétés telles que la résistance mécanique, la résistance à la chaleur et la
25 stabilité dimensionnelle à l'absorption d'eau de l'article moulé obtenu par traitement inmould des particules pré-expansées, sont affectées.

Pour obtenir des particules pré-expansées présentant des cellules ou alvéoles uniformes et indépendantes et un taux élevé d'expansion, la composition de résine PP peut contenir une charge.

Le diamètre particulaire moyen de la charge est de préférence d'un maximum de 50 μm , de préférence d'un maximum de 20 μm , de manière que l'on obtienne des particules pré-expansées présentant des alvéoles uniformes et un taux élevé d'expansion, et que
5 l'on obtienne à partir des particules pré-expansées un article moulé doté d'une excellente résistance mécanique et d'une excellente flexibilité. Une dimension d'au moins 0,1 μm , plus préférentiellement d'au moins 0,5 μm est en outre préférable, au niveau de la prévention d'une dispersion insuffisante par suite d'une agglomération secondaire et au niveau de
10 l'ouvrabilité.

Les charges comprennent des charges inorganiques et des charges organiques. Des exemples de charges inorganiques sont le talc, le carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde d'aluminium, la silice, le mica, le kaolin, la terre de diatomées, la laine de
15 roche, la wollastonite etc. Parmi ces charges, le talc est préférentiel au niveau de l'obtention de particules pré-expansées présentant des alvéoles uniformes et un taux élevé d'expansion. Il n'existe aucune limitation particulière pour les charges organiques, pour autant qu'elles soient solides à une température supérieure au point de ramollissement
20 du copolymère statistique d'EP (A). Des exemples en sont des résines fluorées en poudre comme le poly(tétrafluoréthylène), des résines siliconées en poudre, des résines polyesters thermoplastiques en poudre etc. Elles peuvent être mises en œuvre seules ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre elles.

25 La quantité de charge est d'au moins 0,003 parties en poids, plus préférentiellement d'au moins 0,005 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids du copolymère statistique d'EP (A), pour que l'on obtienne des particules pré-expansées dotées d'un taux élevé d'expansion. En outre, une quantité d'un maximum de 3 parties en poids,
30 de préférence d'un maximum de 2 parties en poids est préférentielle,

pour fournir d'excellentes propriétés d'adhérence au moulage des articles pré-expansés et pour que les articles moulés à partir de ces particules présentent d'excellentes propriétés de résistance mécanique et de flexibilité.

- 5 On peut ajouter à la composition de résine PP un pigment organique tels que des composés azoïques, de la phtalocyanine, de la quinacridone ou du pérylène, un pigment inorganique comme le noir de carbone, le noir de "ketjen", l'oxyde de titane, le violet de cobalt, le bleu de cobalt ou d'outremer, ainsi qu'un stabilisateur tel qu'un agent
- 10 antistatique, un antioxydant ou un stabilisateur optique, si nécessaire.

- Les particules pré-expansées de PP selon l'invention sont des particules pré-expansées préparées à partir d'une composition de résine PP contenant un copolymère statistique d'EP (A), un ionomère éthylénique (B) et, facultativement, une charge, un pigment, un colorant,
- 15 un agent antistatique et un stabilisateur. Les particules pré-expansées sont des particules pré-expansées de PP qui présentent deux températures de fusion sur une courbe DSC mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) et dont la différence de température ΔT est d'au moins 20°C. Le ΔT étant d'au moins 20°C, l'aptitude au moulage in mould
- 20 est excellente.

La courbe DSC susmentionnée obtenue par calorimétrie différentielle à balayage est la courbe DSC obtenue par chauffage de 4,0 à 6,0 mg des particules pré-expansées de PP de 40 à 220°C avec un gradient de 10°C/min. en utilisant un calorimètre différentiel.

- 25 Par exemple, il existe deux pics endothermiques dans la courbe DSC des particules pré-expansées obtenues par la méthode de préparation ci-après selon l'invention, comme illustré à la Fig. 1. Si le pic de température à la température inférieure est une température de fusion inférieure et qu'un pic de température à une température supérieure est

la température de fusion supérieure, le ΔT susmentionné est la différence de température entre ces deux températures de fusion.

Un exemple de procédé de préparation des particules pré-expansées de PP est explicité ci-après.

- 5 Les particules pré-expansées de PP sont généralement préparées par malaxage de la composition de résine PP dans une extrudeuse, un malaxeur, un mélangeur Banbury etc. La composition est alors façonnée en particules des formes souhaitées, par exemple en cylindre, en ellipsoïde, en sphère, en cube ou en parallélépipède
10 rectangle, qui peuvent aisément être utilisées en pré-expansion.

Il n'existe aucune limitation particulière aux conditions de préparation des particules de résine PP et à la grandeur des particules de résine PP. Toutefois, les particules obtenues par malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse font généralement de 0,3 à 5 mg/particule.

- 15 Dans le procédé de préparation selon l'invention, des particules de résine PP préparées ci-avant sont dispersées dans un milieu de dispersion aqueux en enceinte pressurisée de manière à obtenir un mélange. Les particules de résine PP sont généralement dispersées dans un milieu de dispersion aqueux dans une plage de
20 température allant de la température ambiante à 90°C.

- Le milieu de dispersion aqueux peut être un solvant, qui ne peut dissoudre les particules de résine PP. Des exemples sont généralement l'eau, et un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi parmi le groupe formé par l'éthylène glycol, le glycérol, le méthanol,
25 l'éthanol et l'isopropanol. L'eau est préférentielle, pour des raisons écologiques et économiques.

On ajoute généralement au milieu de dispersion aqueux un agent de dispersion et un tensioactif en tant qu'adjuvant de dispersion, à raison de 0,01 à 1 partie en poids et 0,001 à 0,01 partie en poids,

respectivement, par rapport à 100 parties en poids du milieu de dispersion aqueux.

Des exemples d'agent de dispersion sont le phosphate tricalcique, le carbonate basique de magnésium, le carbonate basique de zinc, le carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium, l'oxyde d'aluminium, le talc, le mica, le kaolin etc.

Des exemples de tensioactifs sont des tensioactifs anioniques tels que le dodécylbenzène-sulfonate de sodium, le n-paraffine-sulfonate de sodium et un sulfonate α -oléfinique de sodium etc.

La quantité de particules de résine PP dispersées dans le milieu de dispersion aqueux est de préférence de 3 à 100 parties en poids, plus préférentiellement de 10 à 80 parties en poids, et avantageusement de 10 à 70 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids du milieu de dispersion aqueux. Si la quantité est inférieure à 3 parties en poids, la productivité diminue et préjudicie l'économie. D'autre part, si la quantité est supérieure à 100 parties en poids, les particules de résine PP tendent à fusionner dans l'enceinte lors du chauffage.

Le mélange est chauffé à une température d'expansion supérieure à la température de ramollissement des particules de résine PP. Le mélange est détendu dans une atmosphère à pression inférieure à la pression interne de l'enceinte pressurisée, afin de produire les particules pré-expansées de résine PP. A ce moment, lorsque la température du mélange a été maintenue au maximum à la température d'expansion et au minimum à (la température d'expansion moins 1°C) pendant au moins 30 minutes, le mélange est détendu. On introduit de préférence un gaz inorganique, de manière à pouvoir contrôler la pression d'expansion en fonction du taux d'expansion requis. Parmi les gaz inorganiques précités, l'air est préférentiel pour des raisons écologiques et économiques. Sa température est de préférence d'environ (la température d'expansion $\pm$ 5°C) pour des raisons de

réduction de la régularité du taux d'expansion des particules pré-expansées obtenues.

La température d'expansion supérieure à la température de ramollissement des particules de résine PP est généralement (la

5 température de fusion de la composition de résine PP moins 10°C) à (la température de fusion + 30°C), de préférence de (la température de fusion) à la (température de fusion + 20°C), et avantageusement de (la température de fusion + 5°C) à (la température de fusion + 15°C). Selon l'invention, la température de fusion de la composition de résine PP

10 désigne la température de crête du pic endothermique de la deuxième passe de chauffage, obtenue par chauffage des particules de résine PP à une température de 40 à 220°C avec un gradient de 10°C/min., après chauffage de 4,0 à 6,0 mg de ces particules à une température de 40 à 220°C avec un gradient de 10°C/min. en utilisant un calorimètre

15 différentiel, puis refroidissement de 220 à 40°C avec un gradient de 10°C/min. Si la température d'expansion est inférieure à (la température de fusion - 10°C), il devient difficile d'expanser les particules. Si la température d'expansion est supérieure à (la température de fusion + 30°C), toutes les particules de cristallisation secondaire de la résine PP

20 fondent dans l'enceinte pressurisée, les températures de fusion des particules pré-expansées obtenues s'égalent et les particules de résine tendent à fusionner dans l'enceinte par suite de la température d'expansion élevée. Si l'on utilise la composition de résine PP présentant une température de fusion de 145°C, la température

25 d'expansion est généralement de 135 à 175°C, de préférence de 145 à 165°C et avantageusement de 150 à 160°C.

Selon l'invention, la température de ramollissement est une valeur mesurée selon ASTM D-648 avec 0,451 MPa.

Le maintien à une température non supérieure à la

30 température d'expansion et non inférieure à (la température d'expansion

moins 1°C) pendant au moins 30 minutes signifie que l'on maintient une température du mélange dans l'enceinte pressurisée en comptant un temps de maintien d'au moins 30 minutes à partir du moment où la température prédéterminée est atteinte (température d'expansion moins 1°C) après le début du chauffage à la température d'expansion. Ceci diffère du concept selon lequel la différence de température de maintien entre la première étape et la seconde étape est de 5°C, et le temps de maintien dans la première étape et dans la seconde étape est de 15 minutes, comme exposé dans l'exemple de la publication de brevet japonais non examiné n° 17615/1993, au niveau d'un traitement thermique efficace et de l'obtention de particules pré-expansées présentant un ΔT supérieur. Lors du comptage du temps de maintien, la température du mélange dans l'enceinte pressurisée est maintenue à 1°C entre (la température d'expansion moins 1°C) et la température d'expansion. Le contrôle n'est toutefois pas si complexe, en dépit du volume et de la forme de l'enceinte pressurisée. Ce contrôle peut être opéré par système asservi, par exemple via un système de contrôle de température dans l'enceinte pressurisée tel qu'un dispositif de chauffage à la vapeur, à fluide caloporteur ou électrique.

Le temps de maintien est d'au moins 30 minutes. Plus le temps de maintien est long, plus l'effet de l'invention tend à augmenter. On pense que ceci est dû au fait que les cristaux secondaires croissent suffisamment lorsque le temps de maintien aux environs de la température d'expansion est prolongé. Ce temps est toutefois de préférence d'un maximum de 5 heures, pour des raisons de productivité des particules pré-expansées.

Il n'existe aucune limitation particulière au moment de l'introduction du gaz inorganique dans l'enceinte pressurisée. Pour réduire la charge du réacteur et dans l'intérêt de la stabilité de la pression d'expansion, l'introduction est généralement opérée dans la

deuxième moitié du temps de maintien. A ce moment, le taux de pressurisation est de préférence de 0,098 à 0,98 MPa/min, afin de réduire la charge de l'appareillage, dans un but de sécurité et de non-perturbation de l'équilibre thermodynamique dans l'enceinte pressurisée,

5 et de maintien du rendement.

Si les particules de résine PP dans l'enceinte pressurisée sont pré-expansées par détente hors de l'enceinte pressurisée, la pression d'expansion est de préférence maintenue par maintien d'une pression constante dans l'enceinte pressurisée durant la détente.

10 Concrètement, la pression dans l'enceinte pressurisée est de préférence maintenue constante par amenée de gaz inorganique dans l'enceinte pressurisée, et les particules sont détendues. Pour réduire la régularité du taux d'expansion des particules pré-expansées obtenues, la température du gaz inorganique précité est de préférence d'environ (la

15 température d'expansion $\pm 5^{\circ}\text{C}$).

La pression d'expansion est la différence de pression entre la pression interne de l'enceinte pressurisée et une atmosphère à pression inférieure. L'atmosphère à pression inférieure étant généralement la pression atmosphérique, la pression d'expansion

20 devient égale à la pression manométrique.

La pression d'expansion varie en fonction du taux d'expansion prédéterminé. Pour obtenir des particules pré-expansées présentant un taux d'expansion de 3 à 50 fois, la pression est généralement de 0,784 à 5,88 MPa, de préférence de 0,98 à 4,41 MPa

25 et avantageusement de 0,98 à 2,94 MPa. Si la pression n'est pas supérieure à 0,784 MPa, le taux moyen d'expansion tend à diminuer et les particules de résine non expansées tendent à s'incorporer au produit. Si la pression n'est pas inférieure à 5,88 MPa, la charge de l'équipement devient importante, le diamètre des mousses obtenues de particules pré-

30 expansées diminue, l'épaisseur des mousses formant le film des alvéoles

diminue et les alvéoles se brisent aisément, et le rapport des mousses indépendantes de particules pré-expansées diminue. En conséquence, des propriétés comme la résistance mécanique diminuent rapidement. C'est pourquoi, comme mentionné ci-avant, le taux d'expansion est de
5 préférence amélioré sans augmentation de la pression d'expansion.

Lorsque l'on prépare les particules pré-expansées selon le procédé ci-avant, on obtient des particules pré-expansées de PP qui présentent deux températures de fusion sur une courbe DSC mesurée par calorimétrie différentielle, et dont la différence est d'au moins 20°C.

10 Sont explicités ci-après le dispositif à restriction de débit et l'équipement portant le dispositif à restriction de débit utilisés pour la préparation des particules pré-expansées d'une résine de polypropylène selon l'invention.

Le dispositif à restriction de débit selon l'invention est utilisé
15 comme organe de détente, lorsque des particules de résine thermoplastique sont dispersées dans un milieu de dispersion aqueux en enceinte pressurisée, que l'on opère une imprégnation d'un agent porogène et que la résine est ensuite détendue dans une atmosphère à pression moindre afin d'obtenir les particules expansées.

20 Il n'existe pas de limitation particulière pour l'enceinte pressurisée utilisée pour la préparation des particules expansées de résine thermoplastique, pour autant que le dispositif de restriction de débit de l'enceinte soit le plateau selon l'invention. On peut utiliser les réacteurs conventionnellement employés.

25 Les particules de résine thermoplastique utilisées dans le dispositif à restriction de débit selon l'invention peuvent être, non seulement une composition de résine de polypropylène, mais aussi une résine de styrène, une résine de polyvinyle, une résine polyamide, une résine polyester, une résine polyoléfinique etc. Parmi celles-ci, on
30 préférera une résine polyoléfinique comme la composition de résine de

polypropylène, ceci favorisant l'obtention de particules expansées présentant un taux élevé d'expansion et d'excellentes caractéristiques d'aptitude à l'expansion et au moulage, ainsi qu'un bon équilibre entre la résistance mécanique, la résistance à la chaleur et la flexibilité des articles moulés obtenus.

La résine polyoléfinique est une résine contenant de 50 à 100% en poids, de préférence de 70 à 100% en poids d'une unité monomère oléfinique, et de 0 à 50% en poids, de préférence de 0 à 30% en poids d'une unité monomère copolymérisable avec le monomère oléfinique. Etant donné que la résine contient au moins 50% en poids de l'unité monomère oléfinique, elle est légère et présente d'excellentes propriétés de résistance mécanique, d'ouvrabilité, d'isolation électrique, d'imperméabilité et de résistance aux produits chimiques.

Le monomère copolymérisable avec le monomère oléfinique est utilisé pour améliorer l'adhérence, la transparence, la résistance au choc et l'étanchéité aux gaz. Pour que l'utilisation du monomère ait un effet efficace, on l'utilisera de préférence à raison d'au moins 2% en poids, de préférence d'au moins 5% en poids.

Des exemples de monomères oléfiniques sont des monomères α -oléfiniques comportant de 2 à 8 atomes de carbone, comme l'éthylène, le propylène, le butène, le pentène, l'hexène, l'heptène ou l'octène, et des oléfines cycliques comme du norbornène monomère. Parmi eux, l'éthylène et le propylène sont préférentiels, car ils sont bon marché et les polymères obtenus présentent d'excellentes propriétés. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

Des exemples de monomères copolymérisables avec le monomère oléfinique sont des esters d'alcool vinylique comme l'acétate de vinyle, des (méth)acrylates d'alkyle comportant de 1 à 6 atomes de carbone dans le radical alkyle, tels que le méthacrylate de méthyle,

l'acrylate d'éthyle et l'acrylate d'hexyle, l'alcool vinylique, l'acide méthacrylique, le chlorure de vinyle etc. Parmi ceux-ci, l'acétate de vinyle est préférentiel en ce qui concerne l'adhérence, la flexibilité et les propriétés à basse température. Le méthacrylate de méthyle est également préférentiel au niveau de l'adhérence, de la flexibilité, des propriétés à basse température et de la stabilité thermique. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

En ce qui concerne le MI de la résine polyoléfinique, le MI de la résine polyoléfinique est de préférence de 0,5 à 30 g/10 minutes, plus préférentiellement de 3 à 25 g/10 minutes. Le module de flexion (JIS K 7203) est de préférence de 490 à 1960 MPa, plus préférentiellement de 784 à 1568 MPa. La température de fusion est de préférence de 125 à 165°C, plus préférentiellement de 135 à 150°C. Si le MI est inférieur à 0,5 g/10 minutes, il est difficile d'obtenir des particules pré-expansées présentant un taux élevé d'expansion, car la viscosité à l'état fondu est trop élevée. Si le MI est supérieur à 30 g/10 minutes, il est difficile d'obtenir des particules pré-expansées dotées d'un taux élevé d'expansion, car la viscosité à l'état fondu est faible vis-à-vis de l'allongement de la résine lors de l'expansion, et les alvéoles se brisent aisément.

Des exemples de résines polyoléfiniques sont des résines de polypropylène telles qu'un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène, un terpolymère statistique d'éthylène, polypropylène et butène, et un homopolymère de polypropylène; des résines de polyéthylène telles que du polyéthylène basse densité, du polyéthylène à densité moyenne et du polyéthylène haute densité, du polyéthylène basse densité linéaire, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et un copolymère d'éthylène et de méthacrylate de méthyle; du polybutène, du polypentène etc. Ces résines polyoléfiniques peuvent être non

réticulées, ramifiées ou réticulées au moyen de peroxydes ou par radiations. Parmi elles, la résine de polypropylène est préférentielle, car elle permet d'obtenir aisément des particules pré-expansées présentant un taux élevé d'expansion, et les articles moulés ainsi obtenus
5 présentent un bon équilibre entre la résistance mécanique et la résistance à la chaleur, vis-à-vis des autres résines polyoléfiniques. Ces polymères peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

Le calibre des particules de résine polyoléfinique préparées
10 à partir de la résine polyoléfinique est généralement de 0,5 à 5 mg/particule.

Si l'on utilise de l'eau comme agent porogène, on utilise des particules de résine hydratées contenant de 1 à 50% d'eau, ceci mesuré par chauffage à une température non inférieure à la température de
15 ramollissement des particules de résine polyoléfinique. Les particules de résine polyoléfinique comprennent de préférence une composition de résine polyoléfinique contenant de 0,05 à 20 parties en poids d'un polymère hydrophile, par rapport à 100 parties en poids de la résine polyoléfinique, afin de faciliter l'expansion.

20 Le polymère hydrophile est un polymère présentant un taux d'absorption d'eau, mesuré selon ASTM D570, d'au moins 0,5% en poids. Il contient un polymère dit hygroscopique, un polymère absorbant l'eau (qui ne se dissout pas dans l'eau, mais l'absorbe à raison de plusieurs fois à plusieurs centaines de fois son propre poids, et ne se
25 déshydrate pas aisément sous pression) et un polymère hydrosoluble (qui se dissout dans l'eau à température ambiante ou à température élevée). Le polymère hydrophile (B) peut contenir dans sa molécule des radicaux hydrophiles tels qu'un radical carboxyle, un radical hydroxyle, un radical amino, un radical amide, un radical ester ou un radical
30 poly(oxyéthylène).

Des exemples de polymères hygroscopiques sont un polymère contenant un radical carboxyle, un polyamide, un élastomère polyester thermoplastique, des dérivés de cellulose etc.

Des exemples de polymères contenant un groupe
5 carboxyle sont, par exemple, un terpolymère d'éthylène, d'acide
acrylique et d'anhydride maléique (absorption d'eau de 0,5 à 0,7% en
poids), une résine ionomère (absorption d'eau de 0,7 à 1,4% en poids),
où les radicaux carboxyle d'un copolymère d'éthylène – acide
(méth)acrylique sont "salinés" par un ion métallique, de préférence un ion
10 de métal alcalin tel qu'un ion sodium, un ion potassium ou un ion lithium
afin de réaliser une réticulation intermoléculaire, un copolymère
d'éthylène et d'acide (méth)acrylique (absorption d'eau 0,5% en poids)
etc. Des exemples de polyamides sont le Nylon 6 (absorption d'eau de
1,3 à 1,9% en poids), le Nylon 66 (absorption d'eau de 1,5% en poids),
15 un Nylon copolymérisé (de EMS-Chemie AG, Griltex; absorption d'eau
de 1,5 à 3% en poids) etc. Des exemples d'élastomères polyesters
thermoplastiques sont, par exemple, un copolymère bloc de
poly(téréphtalate de butylène) et le poly(tétraméthylène glycol)
(absorption d'eau de 0,5% en poids) etc. Des exemples de dérivés de
20 cellulose sont l'acétate de cellulose, le propionate de cellulose etc. Ils
peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de
deux d'entre eux.

Parmi eux, la résine ionomère est préférentielle au niveau
de ses excellentes propriétés de dispersion dans une résine
25 polyoléfinique et de l'obtention d'une composition de résine
polyoléfinique hydratée présentant une haute teneur en eau pour une
quantité d'utilisation relativement faible.

Des exemples de polymères absorbant l'eau
susmentionnés sont un polymère de sel d'acide acrylique réticulé, un
30 copolymère greffé d'amidon et d'acide acrylique, un poly(alcool vinylique)

réticulé, un poly(oxyde d'éthylène) réticulé, un copolymère d'isobutylène et d'acide maléique etc.

Des exemples de polymères salins réticulés d'acide acrylique sont un polymère réticulé d'acrylate de sodium, tel que l'Aqualic
5 de Nippon Shokubai Co., Ltd. ou le Diawet de Mitsubishi Chemical Corporation etc. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

Des exemples de poly(alcool vinylique) réticulé sont, par exemple, divers poly(alcool vinylique) réticulés comme l'Aquareserve GP
10 de Nippon Gohsei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha etc. Des exemples de poly(oxyde d'éthylène) réticulés sont divers poly(oxyde d'éthylène) réticulés comme l'Aquacork de Sumitomo Seika Chemicals etc. Des exemples de copolymères d'isobutylène et d'acide maléique sont divers copolymères d'isobutylène et d'acide maléique comme le KI Gel de
15 Kuraray Co., Ltd. etc. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

Parmi eux, le poly(oxyde d'éthylène) réticulé est préférentiel de par ses excellentes propriétés de dispersion dans une résine polyoléfinique et d'obtention d'une composition de résine polyoléfinique
20 hydratée présentant une haute teneur en eau pour une quantité d'utilisation relativement faible.

Des exemples du polymère hydrosoluble susmentionné sont un polymère d'acide (méth)acrylique, un polymère salin d'acide (méth)acrylique, du poly(alcool vinylique), du poly(oxyde d'éthylène), des
25 dérivés de cellulose hydrosolubles etc.

Des exemples de polymères d'acide (méth)acrylique sont le poly(acide acrylique), un copolymère d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle, du poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) etc. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre
30 eux. Des exemples de polymères salins d'acide (méth)acrylique sont, par

exemple, le poly(acrylate de sodium), le poly(méthacrylate de sodium), le poly(acrylate de potassium), le poly(méthacrylate de potassium) etc. Des exemples de poly(alcool vinylique) sont, par exemple, le poly(alcool vinylique), un copolymère d'alcool vinylique et d'acétate de vinyle etc.

- 5 Des exemples de poly(oxyde d'éthylène) sont, par exemple, un poly(oxyde d'éthylène) d'un poids moléculaire de l'ordre de dizaines de milliers à des millions, etc. Des exemples de dérivés cellulosiques hydrosolubles sont, par exemple, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose etc. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en
- 10 combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

Le polymère hygroscopique, le polymère absorbant d'eau et le polymère hydrosoluble susmentionnés peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

- La quantité de polymère hydrophile est de préférence d'au
- 15 moins 0,001 partie en poids, plus préférentiellement d'au moins 0,01 partie en poids, par rapport à 100 parties en poids de la résine polyoléfinique. Une quantité maximale de 20 parties en poids, et de préférence d'un maximum de 10 parties en poids, est préférable au niveau de l'amélioration de la stabilité de la production et des
- 20 caractéristiques d'expansion, et confère d'excellentes propriétés de résistance mécanique et de résistance à la chaleur aux articles moulés obtenus à partir des particules pré-expansées, tout en diminuant l'altération dimensionnelle des articles moulés lors de l'absorption d'eau.

- Pour obtenir des particules expansées présentant des
- 25 alvéoles uniformes et un taux élevé d'expansion, on peut ajouter des charges à la composition de résine polyoléfinique contenant la résine polyoléfinique ou bien la résine polyoléfinique et le polymère hydrophile.

- Le diamètre particulaire moyen de la charge est de préférence d'un maximum de 50 μm , plus préférentiellement d'un
- 30 maximum de 10 μm , de manière que l'on obtienne des particules pré-

expansées présentant des alvéoles uniformes et un taux élevé d'expansion, et des articles moulés dotés d'excellentes propriétés de résistance mécanique et de flexibilité obtenus à partir des particules expansées. Une dimension d'au moins 0,1 μm , de préférence d'au moins 5 0,5 μm est en outre préférentielle, en ce qui concerne l'agglomération secondaire et l'ouvrabilité.

Les charges peuvent être des charges inorganiques ou des charges organiques.

Des exemples de charges inorganiques sont le talc, le 10 carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde d'aluminium, la silice, le mica, le kaolin, la terre de diatomées, la laine de roche, la wollastonite etc. Parmi ces charges, le talc est préférentiel pour obtenir des particules pré-expansées présentant des alvéoles uniformes et un taux élevé d'expansion.

15 Il n'existe aucune limitation particulière pour les charges organiques, pour autant qu'elles soient solides à une température supérieure au point de ramollissement de la résine polyoléfinique. Des exemples sont des résines fluorées en poudre, des résines siliconées en poudre, des résines polyesters thermoplastiques en poudre etc.

20 Les charges peuvent être mises en œuvre seules ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre elles.

La quantité de charges est d'au moins 0,003 parties en poids, de préférence d'au moins 0,005 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de résine polyoléfinique, pour que l'on obtienne des 25 particules pré-expansées présentant un taux élevé d'expansion. Une quantité d'un maximum de 3 parties en poids est en outre préférentielle, et avantageusement d'un maximum de 2 parties en poids, afin d'assurer d'excellentes propriétés d'adhérence au moule lors du moulage des particules pré-expansées et d'obtenir des articles moulés dotés d'une 30 excellente résistance mécanique et d'une excellente flexibilité.

Les particules de résine sont dispersées dans un milieu de dispersion aqueux en réacteur pressurisé, et chauffées à une température supérieure à la température de ramollissement de la résine polyoléfinique afin d'immerger un agent porogène dans les particules de résine. Pour le milieu aqueux de dispersion des particules de résine, l'agent de dispersion et l'agent tensioactif sont les mêmes que ceux décrits ci-avant. La quantité de particules de résine dispersées dans le milieu de dispersion aqueux est également la même que celle décrite ci-avant.

La température de chauffage après dispersion des particules de résine est une température supérieure à la température de ramollissement de la résine polyoléfinique utilisée, à savoir au minimum (sa température de fusion moins 10°C), de préférence d'au moins (la température de fusion + 5°C), et avantageusement d'au moins (la température de fusion +20°C), plus préférentiellement encore (la température de fusion +15°C). Par exemple, dans le cas d'un copolymère d'éthylène et de polypropylène présentant une température de fusion de 145°C (teneur en éthylène de 3,9% en poids), la température est de préférence de 135 à 165°C, plus préférentiellement de 150 à 160°C. Si la température est inférieure à 135°C, il devient difficile d'expanser les particules. Si la température est supérieure à 160°C, la résistance mécanique et la résistance à la chaleur des articles expansés obtenus deviennent insuffisantes, et les particules de résine tendent à fusionner dans le réacteur.

Lorsque l'on utilise de l'eau comme agent porogène, les particules de résine sont dispersées dans un milieu de dispersion aqueux, chauffées et brassées pendant 5 minutes à 12 heures, de préférence de 30 minutes à 12 heures, de manière à obtenir des particules de résines hydratées contenant de 1 à 50% d'eau. Les particules expansées de résine polyoléfinique sont préparées par

introduction d'un gaz inorganique dans une enceinte pressurisée, de manière que la pression au sein de l'enceinte pressurisée soit de 0,98 à 7,35 MPa, puis détente des particules dans une atmosphère à une pression inférieure à la pression interne du réacteur, via le dispositif à restriction de débit, avec maintien de la pression.

La teneur en eau peut être ajustée par contrôle de la température de chauffage, du temps de chauffage etc. Si la teneur est inférieure à 1%, le taux d'expansion apparent devient inférieur à 3,2 fois, même si l'on utilise le dispositif à restriction de débit selon l'invention (lorsque l'on utilise un dispositif à restriction de débit conventionnel, le taux d'expansion est inférieur à 3 fois). La teneur en eau préférentielle est d'au moins 3%. Si la teneur est supérieure à 50%, les propriétés de dispersion des particules de résine dans un milieu de dispersion aqueux diminuent, les particules de résine gonflent dans le réacteur lors de la préparation des particules expansées, et il devient difficile d'expanser uniformément les particules. La teneur préférentielle en eau est d'un maximum de 30%. Le taux d'absorption d'eau du polymère hydrophile est une valeur mesurée à température ambiante, et la teneur en eau est une valeur mesurée à haute température (température de fusion). Si l'on utilise un polymère hydrophile présentant un taux d'absorption d'eau d'au moins 0,5%, on obtient un polymère présentant une teneur en eau d'au moins 1%.

Pour obtenir une teneur en eau de 1 à 50% en chauffant les particules à une température supérieure à la température de ramollissement de la résine polyoléfinique, le taux d'expansion peut atteindre de 3,2 à 43 fois, en particulier de 4,2 à 26 fois lorsque l'on utilise le dispositif à restriction de débit selon l'invention (lorsque l'on utilise un dispositif à restriction de débit conventionnel, le taux d'expansion est de 3 à 33, en particulier de 4 à 20 fois). Les particules ne gonflent alors pas et peuvent être conformées en particules expansées

uniformes, dans une enceinte pressurisée, lors de la préparation des particules expansées. Si la teneur est inférieure à 1%, il est impossible d'obtenir le taux d'expansion souhaité. Si la teneur est supérieure à 50%, les propriétés de dispersion des particules de résine dans le milieu de dispersion aqueux diminuent, les particules de résine gonflent dans l'enceinte pressurisée lors de la préparation des particules expansées, et il devient difficile d'expanser uniformément les particules.

La température de ramollissement de la résine polyoléfinique est estimée sur base du pic de température de la température de fusion mesurée par DSC pour un gradient de chauffage de 10°C/min. La teneur en eau est l'absorption d'eau à une température supérieure à la température de fusion sous la pression de vapeur, et est estimée par la méthode ci-après.

On introduit dans une ampoule de 300 ml résistant à la pression 50 g de particules de la composition de résine de polypropylène, 150 g d'eau, 0,5 g de phosphate tricalcique basique en poudre en tant qu'agent de dispersion, et 0,03 g de n-paraffine-sulfonate de sodium. Une fois hermétiquement fermée, l'ampoule est soumise à un traitement thermique pendant trois heures, dans un bain d'huile réglé à une température au moins égale à la température de fusion de la résine polyoléfinique. Après refroidissement à température ambiante, l'ampoule est vidée et son contenu est lavé à l'eau, suffisamment pour en éliminer l'agent de dispersion. On mesure alors le poids (X) des particules hydratées obtenues ne présentant pas d'eau sur leur surface. Les particules sont séchées pendant trois heures dans un four réglé à une température de 20°C supérieure au point de fusion des particules de résine. On mesure alors le poids (Y) des particules refroidies à température ambiante dans un dessiccateur, afin de calculer la teneur en eau au moyen de l'équation suivante:

Teneur en eau (% en poids) = $((X - Y) / y) \times 100$

Dans le cas où les particules de résine de la composition de résine polyoléfinique contiennent une charge ou autre additif, la teneur en eau est la valeur basée sur la somme de la résine polyoléfinique et du polymère hydrophile.

Lorsque l'on utilise un gaz inorganique pour contrôler la pression dans la réacteur pressurisé, on peut utiliser de l'azote, de l'air ou un gaz inorganique les contenant en tant que principaux constituants (généralement au moins 50% en volume, en particulier au moins 70% en volume) et un gaz inerte comme l'argon, l'hélium ou le xénon, de la vapeur, de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'ozone en petites quantités (maximum 50% en volume, et en particulier maximum 30% en volume). Du point de vue de l'économie, du rendement, de la sécurité et de l'environnement, l'azote et l'air sont préférentiels.

La pression de maintien par le gaz inorganique est de préférence de 0,98 à 7,35 MPa, plus préférentiellement de 2,45 à 7,35 MPa. Si la pression n'est pas supérieure à 0,98 MPa, on ne peut obtenir de particules présentant le taux d'expansion souhaité. Si la pression n'est pas inférieure à 7,35 MPa, le diamètre de moussage devient trop faible et le taux de mousses indépendantes diminue et affecte le retrait, la stabilité dimensionnelle, la résistance mécanique et la résistance à la chaleur de l'article moulé. La température du gaz inorganique utilisé pour contrôler et maintenir la pression dans l'enceinte pressurisée est de préférence d'environ (la température d'expansion $\pm 5^{\circ}\text{C}$), car l'uniformité du taux d'expansion des particules pré-expansées obtenues diminue.

La pression interne pendant la détente est de préférence maintenue à la pression d'atteinte.

La basse pression de l'atmosphère à moindre pression est une pression inférieure à la pression interne, et l'on choisit généralement

la pression atmosphérique. L'atmosphère est un espace contenant une voie de dispersion d'un mélange de particules en détente et d'eau.

La détente est opérée via le dispositif à restriction de débit selon l'invention, monté sur l'organe de détente. Si l'on utilise un agent
5 porogène volatil ou un gaz inorganique (par exemple du dioxyde de carbone) en tant qu'agent porogène, un polymère hydrophile n'est pas nécessairement présent car des particules hydratées de résine polyoléfinique ne sont pas indispensables. Il est possible de préparer des
10 particules de résine polyoléfinique, de les disperser dans un milieu de dispersion aqueux, de les chauffer et d'y incorporer un agent porogène de la même manière qu'exposé ci-avant, à l'exception du fait que l'on n'utilise pas de polymère hydrophile. La pression après addition de l'agent porogène est généralement de 0,98 à 7,35 MPa, et le temps de maintien est généralement de 5 à 60 minutes.

15 Des exemples d'agent porogène sont des hydrocarbures aliphatiques comme le propane, le butane, le pentane et l'hexane; des hydrocarbures alicycliques comme le cyclopentane et le cyclobutane; des hydrocarbures halogénés comme le trichloromonofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le dichlorotétrafluoroéthane, le trichlorotri-
20 fluoroéthane, le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène et le chlorure d'éthyle, etc. Ils peuvent être mis en œuvre seuls ou en combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux. La quantité d'agent porogène est généralement de 5 à 50 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de la résine polyoléfinique.

25 Les particules expansées de résine polyoléfinique sont de préférence préparées par détente du contenu, qui passe par le dispositif à restriction de débit et débouche dans une atmosphère dont la pression est inférieure à la pression interne de l'enceinte pressurisée, avec maintien de la pression interne dans l'enceinte pressurisée.

Le dispositif à restriction de débit est généralement utilisé pour contrôler le temps de détente et l'uniformité du taux d'expansion. Le taux d'expansion peut être amélioré par l'utilisation du dispositif à restriction de débit présentant une ouverture spéciale.

5 Selon l'invention, l'ouverture est une fente ou un trou.

Il n'existe aucune limitation particulière en ce qui concerne la forme du dispositif à restriction de débit en soi, mais il faut que l'ouverture coordonnée au dispositif à restriction de débit réponde aux conditions ci-après. Si l'épaisseur est inférieure à 0,5 mm, le dispositif à
10 restriction de débit peut aisément se briser sous l'action de la pression à l'intérieur de l'enceinte pressurisée. L'épaisseur n'est lors de préférence pas excessive, elle est plus préférentiellement d'au moins 0,8 mm.

Lorsque l'on regarde de face le dispositif à restriction de débit, en désignant par L la largeur ou le grand diamètre de l'ouverture,
15 par Hf la hauteur ou le petit diamètre, par Hn la hauteur ou le petit diamètre à la partie la plus étroite de l'ouverture, par S la surface à la partie la plus étroite de l'ouverture, par d la profondeur (longueur à plat) à la partie la plus étroite de l'ouverture, les équations suivantes sont satisfaites. Lorsque L/Hf est d'au moins 1,5 mm, Hn est de 1 à 4, de
20 préférence de 2 à 3,5 mm, d de 0 à 5 mm, de préférence de 0,2 à 3 mm. Lorsque L/Hf est inférieur à 1,5 mm, S est de 0,5 à 10 mm², de préférence de 3 à 8 mm², d de 0 à 5 mm, de préférence de 0,2 à 3 mm.

Pour expliciter la relation entre L, Hf, Hn, S et d, la Fig. 4 montre un croquis explicatif d'un dispositif de restriction de débit
25 comportant des fentes, vu de face. La Fig. 5 montre un croquis explicatif d'un dispositif de restriction de débit comportant des trous, vu de face. Les Fig. 6 à 8 montrent des vues en coupe transversale d'une ouverture dans un dispositif à restriction de débit comportant un type d'orifice à $d > 0$ en direction axiale, les Fig. 9 à 11 montrent des vues en coupe
30 transversale d'une ouverture dans un dispositif de restriction de débit

comportant un type d'orifice à $d=0$ en direction axiale, et les Fig. 12 et 13 montrent des vues en coupe transversale d'une ouverture dans un dispositif de restriction de débit comportant un type de tuyère en direction axiale. Sur les figures, $\rightarrow$ indique la direction de détente.

5 Lorsque L/H_f est au moins de 1,5 mm, l'ouverture devenant plus mince, sa surface augmente de même que la quantité délivrée, il est possible de réaliser un traitement rapide et le risque d'obstruction est plus faible. La limite de L/H_f est de 5, en particulier de 3, au niveau de l'uniformité du taux d'expansion. Si H_n excède 4 mm, le taux d'expansion
10 diminue. Si H_n est inférieure à 1 mm, l'ouverture s'obstrue aisément. Si d est supérieure à 5 mm, le taux d'expansion diminue. Si la partie la plus étroite se trouve au point indiqué aux Fig. 9 à 11, d est de 0 mm. Tant que H_n satisfait aux conditions ci-dessus, on peut obtenir des particules expansées présentant un taux élevé d'expansion.

15 Si L/H_f est inférieur à 1,5 mm, l'ouverture devenant presque ronde ou en polygone régulier, le rapport de fusion thermique des particules expansées diminue, et le diamètre des particules et le taux d'expansion s'uniformisent.

20 La limite inférieure de L/H_f est de 1. Il est préférentiel que L/H_f soit proche de la limite inférieure, car ceci facilite la réalisation d'une ouverture. Si S est supérieure à 10 mm², le taux d'expansion ne peut plus être amélioré. Si S est inférieure à 0,5 mm², le risque d'obstruction de l'ouverture augmente. La profondeur d est la même que pour $L/H_f \geq 1,5$.

25 Un procédé d'estimation de la largeur ou du grand diamètre L de l'ouverture coordonnée au dispositif à restriction de débit, de sa hauteur ou petit diamètre H_f , et de la hauteur ou du petit diamètre H_n à la partie la plus étroite, est exposé ci-après

30 Une fente en tant qu'ouverture désigne un trou de forme polygonale, telle qu'un rectangle, un carré, un losange, un trapèze, un

parallélogramme, un autre quadrilatère, un triangle, un pentagone et un hexagone. Un trou en tant qu'ouverture désigne un cercle, une ellipse, un rectangle ou une forme quadrangulaire comportant deux demi-cercles sur les côtés opposés du quadrilatère, dont le diamètre est égal à la

5 longueur du quadrilatère. La largeur (ou le grand diamètre) du rectangle et sa hauteur (ou petit diamètre) correspondent respectivement au côté long et au côté court. Dans le cas d'un carré, le côté long est égal au côté court. Dans le cas d'un trapèze, entre la base et la hauteur, la plus grande est la largeur (ou grand diamètre), et la plus courte est la hauteur

10 (ou petit diamètre). Dans un autre cas, parmi les segments coupés par une ligne passant par le centre de gravité d'une forme d'ouverture, le plus long est le grand diamètre et le plus court est le petit diamètre. Dans le cas d'une ellipse, l'axe long et l'axe court sont respectivement la largeur (ou grand diamètre) et la hauteur (ou petit diamètre). Dans un

15 autre cas, parmi les segments coupés par une ligne passant par le centre de gravité d'une forme d'ouverture, le plus long est le grand diamètre et le plus court est le petit diamètre.

La hauteur ou le petit diamètre à la partie la plus étroite désigne la valeur de la plus petite hauteur ou du plus petit diamètre des

20 ouvertures, divisées en minces fentes circulaires dans la direction de la détente. Leur surface désigne la plus petite valeur parmi les ouvertures, divisées en minces fentes circulaires dans la direction de la détente comme exposé ci-avant. La profondeur désigne la hauteur, le petit diamètre ou l'épaisseur d'une surface minimale.

25 Si l'orifice illustré à la Fig. 7 est raccordé à une conduite de détente circulaire et que le diamètre D de la conduite de détente est égal au diamètre L d'un trou circulaire à la surface arrière de l'orifice (du côté de la conduite de détente), le taux d'expansion devient plus uniforme. L'orifice illustré aux Fig. 8 à 11 est le même que celui ci-dessus.

Le dispositif à restriction de débit comporte au moins une ouverture, de préférence de 1 à 10 ouvertures. Une multiplicité d'ouvertures est préférentielle du point de vue de la cadence de production.

- 5 S'il existe au moins deux ouvertures, toutes les ouvertures de la multiplicité d'ouvertures peuvent être identiques ou différentes, ou seulement certaines des ouvertures peuvent être identiques ou différentes. Par exemple, il peut se trouver au moins une ouverture, de préférence de 1 à 10 ouvertures, pour lesquelles $L/H_f \geq 1,5$, $H_n = 1$ à 4
- 10 mm, $d = 0$ à 5 mm et au moins une ouverture, de préférence de 1 à 10 ouvertures, pour lesquelles $L/H_f < 1,5$, $S = 0,5$ à 10 mm², $d = 0$ à 5 mm.

- On peut utiliser comme dispositif à restriction de débit n'importe quel type d'orifice, type de tuyère ou type de venturi. Ces dispositifs à restriction de débit peuvent être utilisés isolément ou en
- 15 combinaison de deux ou plus de deux d'entre eux.

- Il n'existe aucune limitation particulière pour la combinaison d'au moins deux dispositifs à restriction de débit utilisés comme filières. Dans le cas d'une combinaison de deux dispositifs à restriction de débit par exemple, ils peuvent être utilisés en parallèle ou en série par rapport
- 20 à la direction de détente. Dans le cas d'une combinaison en parallèle, la cadence de détente est plus élevée et le rendement augmente. D'autre part, dans le cas d'une combinaison en série, le diamètre d'expansion augmente.

- Si le dispositif à restriction de détente 1 est généralement
- 25 monté sur la sortie d'une conduite de détente 6 illustrée à la Fig. 14, il peut être monté entre une valve 8 placée au bas de l'enceinte pressurisée 7 et l'enceinte pressurisée 7. La position du dispositif à restriction de débit n'est pas limitée à la sortie de la conduite de détente 6; le dispositif à restriction de débit peut être monté sur le trajet de la
- 30 conduite de détente 6. A la Fig. 14, la référence 9 désigne des particules

de résine, le 10 désigne le milieu de dispersion aqueux et le 11 désigne des particules expansées.

Les particules pré-expansées des particules de résine polyoléfinique obtenues présentent un taux d'expansion de 3,2 à 43, de
5 préférence de 4,2 à 26 fois (dans le cas d'un dispositif à restriction de débit conventionnel, il est de 3 à 33 fois, en particulier de 4 à 20 fois), une teneur en alvéoles (cellules fermées) de 80 à 100%, de préférence de 90 à 100%, et un diamètre d'expansion moyen de 10 à 500 μm , de préférence de 50 à 300 μm . Le taux d'expansion est augmenté de 5 à
10 30% vis-à-vis du cas d'un dispositif à restriction de débit conventionnel.

Dans le cas où le taux d'expansion est inférieur à environ 3,2 fois, les propriétés de flexibilité et d'amortissement de l'article moulé obtenu deviennent insuffisantes. D'autre part, si le taux d'expansion est de plus de 43 fois, la résistance mécanique et la résistance à la chaleur
15 de l'article moulé obtenu deviennent insuffisantes. De même, si la proportion d'alvéoles est inférieure à 80%, les particules pré-expansées manquent de force d'expansion secondaire, et il se produit lors du moulage des problèmes de fusion qui affectent la résistance mécanique et autres propriétés de l'article moulé. Si le diamètre alvéolaire moyen est
20 inférieur à 10 μm , il se pose un problème de déformation de la forme de l'article moulé obtenu à partir des particules pré-expansées. Si par ailleurs le diamètre alvéolaire moyen est supérieur à 500 μm , la résistance mécanique de l'article moulé diminue.

Les particules expansées de résine polyoléfinique
25 présentant un taux d'alvéoles d'au moins 80%, on peut produire un article moulé de la même forme que le moule en introduisant les particules pré-expansées dans un moule après imprégnation d'air en les traitant dans une enceinte pressurisée, avec chauffage et mise sous pression pendant un temps constant, puis en les soumettant à un

formage thermique par un procédé tel qu'un chauffage à la vapeur, si souhaité.

L'article formé ainsi obtenu présente d'excellentes propriétés de flexibilité et d'amortissement, ainsi qu'un faible taux de retrait et une faible distorsion dimensionnelle, alliées à une valeur
5 utilitaire élevée.

EXEMPLES.-

L'invention est explicitée ci-après à l'aide d'exemples et d'exemples comparatifs, sans toutefois être limitée à ces exemples. Dans
10 les exemples, les termes de "parties" et "%" désignent respectivement et sauf mention contraire des "parties en poids" et des "% en poids".

Les méthodes d'évaluation pour les exemples et les exemples comparatifs sont exposées ci-après.

(Taux d'expansion)

Après pesée précise de 1 à 3 g des particules pré-expansées obtenues, les particules ont été complètement immergées dans une burette graduée de 100 ml à moitié remplie d'une solution aqueuse d'éthanol. On a obtenu le volume des particules pré-expansées en se basant sur les ménisques de la solution aqueuse d'éthanol avant
15 et après immersion. La masse volumique réelle des particules pré-expansées a été calculée en divisant le poids par le volume.

La densité des granules de la composition de résine polyoléfinique (particules de résine) utilisées pour obtenir les particules pré-expansées a été divisée par leur masse volumique réelle pour
20 donner une valeur qui a été adoptée en tant que taux d'expansion.

(Taux d'amélioration)

Pour représenter une relation linéaire négative entre la quantité endothermique ΔH à haute température et le taux d'expansion dans le cas d'une absence de maintien prolongé selon l'invention, on a
30 tracé à la Fig. 2 les quantités endothermiques ΔH à haute température et

les taux d'expansion des exemples comparatifs 1 à 4 afin d'obtenir les lieux A. Il ressort de la Fig. 2 que le résultat de quatre spécimens sans maintien prolongé montre une relation presque linéaire entre ΔH et le taux d'expansion. Ce graphique est le même que celui décrit à la Fig. 6
5 de la demande de brevet japonais non examiné n° 259724/1996.

Les quantités endothermiques ΔH et les taux d'expansion des exemples 1 à 4 avec maintien prolongé sont tracés sur le même graphique, et la différence entre la valeur et la valeur prévisionnelle du taux d'expansion des points est calculée pour donner le taux
10 d'amélioration.

La quantité endothermique ΔH à haute température désigne une quantité endothermique calculée par la surface de la région pratiquement triangulaire formée par une tangente et un pic de haute température sur la courbe DCS telle qu'illustrée à la Fig. 1; la tangente
15 est tracée à partir du point de pente 0 jusqu'à une température supérieure entre deux pics endothermiques de la courbe DSC des particules pré-expansées.

EXEMPLE 1.-

On a introduit et malaxé dans une extrudeuse 100 parties
20 d'un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène (teneur en éthylène 3,9%, MI = 10 g/minutes), 2 parties d'une résine éthyléniquement ionomère (taux d'ionisation de 59%) où les groupes carboxyle du copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique sont
25 "salinés" par des ions sodium afin d'assurer une réticulation intermoléculaire, et 0,3 parties d'une charge (talc, diamètre particulaire moyen de 9,5 μm), afin de préparer des particules de résine de polypropylène (1,8 mg/particule, température de fusion de 146,5°C).

On a alors introduit dans une enceinte pressurisée (volume intérieur de 200 litres) 100 parties des particules de résine de
30 polypropylène obtenues, 0,5 partie de phosphate tricalcique basique en

poudre en tant qu'agent de dispersion, 0,005 partie de n-paraffine-sulfonate de sodium en tant qu'adjuvant de dispersion, ainsi que 300 parties d'eau. Le contenu de l'enceinte pressurisée a été chauffé à 154,2°C pendant 80 minutes et maintenu à une température de 154,2°C
5 à 155,2°C pendant 87 minutes, par contrôle de la pression de vapeur dans un manteau au moyen d'une vanne de commande. On a ensuite procédé à l'expansion à une température d'expansion de 155,2°C afin d'obtenir les particules pré-expansées de résine de polypropylène. Pendant la dernière moitié du temps de maintien de la température, on a
10 introduit de l'air dans l'enceinte pressurisée de manière à entretenir dans l'enceinte pressurisée une pression interne de 2,94 MPa. Le contenu a ensuite été détendu dans l'atmosphère via un orifice circulaire d'un diamètre de 4 mm et d'une longueur à plat de 1 mm. Pendant la détente, on a introduit quantitativement dans l'enceinte pressurisée de l'air
15 chauffé à environ 155°C afin de maintenir une pression de détente constante.

La Fig. 1 illustre la courbe DSC des particules pré-expansées obtenues. Lorsque l'on a mesuré la quantité endothermique ΔH à haute température et de la différence de température ΔT (différence
20 des pics de température) entre les deux températures de fusion (pics de température), ΔH était de 11,8 mJ/mg, et ΔT était de 21,1°C. Le taux d'expansion était de 22,0 fois. Sur base du ΔH de 11,8 mJ/mg, on a estimé à 15,4 fois la valeur prévisionnelle du taux d'expansion dans le cas de non maintien prolongé. Les particules n'ayant pas été soumises à
25 un maintien prolongé, le taux d'expansion des particules pré-expansées obtenues était de 22,0 fois. Le taux d'amélioration était donc de 6,6 fois sur base de cette différence.

EXEMPLE 2.-

A l'exception du maintien d'une température de 153,9°C à
30 154,9°C (température d'expansion 154,9°C) et d'un temps de maintien

de 83 minutes, on a obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 1. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 14,8 mJ/mg, et le ΔT de 21,0°C. Le taux d'expansion était de 16,5 fois et le taux d'amélioration de 5,2 fois.

5

EXEMPLE 3.-

A l'exception du maintien d'une température de 152,5°C à 153,5°C (température d'expansion 153,5°C) et d'un temps de maintien de 40 minutes, on a obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 1. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 15,0 mJ/mg, et le ΔT de 20,4°C. Le taux d'expansion était de 14,0 fois et le taux d'amélioration de 3,0 fois.

10

EXEMPLE 4.-

A l'exception d'un temps de maintien de 86 minutes, on a obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 3. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 16,2 mJ/mg, et le ΔT de 21,2°C. Le taux d'expansion était de 14,8 fois et le taux d'amélioration de 5,5 fois.

15

EXEMPLE COMPARATIF 1.-

A l'exception d'un temps de maintien de 17 minutes, on a obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 1. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 9,7 mJ/mg, et le ΔT de 19,5°C. Le taux d'expansion était de 18,3 fois.

20

EXEMPLE COMPARATIF 2.-

A l'exception d'un temps de maintien de 15 minutes, on a obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 2. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 12,9 mJ/mg, et le ΔT de 19,6°C. Le taux d'expansion était de 13,9 fois.

25

Les propriétés étaient les mêmes que dans le procédé conventionnel, où la température de maintien de la deuxième étape était

de 5°C supérieure à celle de la première étape, les temps de maintien respectifs étant de 15 minutes. En fait, étant donné que l'on n'a pas opéré de maintien de température prolongé comme dans le procédé selon l'invention dans la méthode à deux étapes distinctes, on pense
5 qu'il ne se produit pas de croissance cristalline secondaire suffisante pendant le maintien de température. De ce fait, l'invention s'avère efficace.

EXEMPLE COMPARATIF 3.-

A l'exception d'un temps de maintien de 28 minutes, on a
10 obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 2. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 14,1 mJ/mg, et le ΔT de 19,8°C. Le taux d'expansion était de 12,6 fois.

EXEMPLE COMPARATIF 4.-

A l'exception d'un temps de maintien de 13 minutes, on a
15 obtenu des particules pré-expansées de résine de polypropylène comme à l'exemple 3. Le ΔH des particules pré-expansées obtenues était de 14,6 mJ/mg, et le ΔT de 19,7°C. Le taux d'expansion était de 11,6 fois.

Les effets de l'invention sont démontrés comme suit.

Comme le montre la Fig. 2, si le temps de maintien est
20 inférieur à 30 minutes lors de la préparation des particules pré-expansées, la relation entre ΔH et le taux d'expansion est une relation linéaire négative. Par contre, si le temps de maintien est d'au moins 30 minutes comme c'est le cas dans le procédé de préparation exposé ici, le taux d'expansion est spectaculairement amélioré et s'écarte de la relation
25 linéaire négative.

La Fig. 3, qui montre la relation entre la différence de température ΔT entre les deux températures de fusion et le taux d'amélioration, montre que la relation entre ΔT et le taux d'amélioration

est une relation linéaire positive. Plus ΔT est important, plus le taux d'expansion est amélioré.

Toutes les particules pré-expansées obtenues dans les exemples ont été moulées. Toutes les particules présentaient une
5 excellent adhérence de moulage, et les articles moulés obtenus présentaient d'excellentes propriétés de résistance à la chaleur, de résistance mécanique et de stabilité dimensionnelle à l'absorption d'eau vis-à-vis de l'utilisation des particules pré-expansées obtenues dans les exemples comparatifs.

10 EXEMPLES 5 A 15 ET EXEMPLES COMPARATIFS 5 A 7.-

On a introduit et malaxé, dans une extrudeuse à une vis d'un diamètre de 50 mm, 98 parties d'un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène (Noblen FM321B de Sumitomo Chemical Co., Ltd., masse volumique 0,91 g/cm³, température de fusion 145°C, MI
15 = 5,5 g/10 minutes, module de flexion 980 MPa) en tant que résine polyoléfinique, 2 parties d'un composant éthyléniquement ionomère (HIMILAN 1979 de Mitsui Du Pont Polychemical Co., Ltd.) et 1 partie de talc en tant que charge inorganique (diamètre particulaire moyen 7 μ m). Le mélange a été extrudé par une filière cylindrique d'un diamètre de 1,5
20 mm. Le mélange a été coupé par un couteau après refroidissement pour donner des particules cylindriques de composition de résine polyoléfinique (ci-après dénommées "particules de résine"). La température de fusion de la composition de résine polyoléfinique obtenue était de 145°C, et sa densité mesurée selon JIS K 7112 était de
25 0,90.

On a alors introduit dans une enceinte pressurisée 100 parties des particules de résine obtenues, 200 parties d'eau, 0,5 partie de phosphate tricalcique et 0,04 partie de n-paraffine-sulfonate de sodium. Le mélange a été chauffé à 155°C avec agitation. A ce moment,
30 la pression était d'environ 0,49 MPa. On a ensuite porté la pression

interne de l'enceinte pressurisée à 2,94 MPa par introduction d'air comprimé, puis ouvert une vanne placée au bas du réacteur pour détendre le mélange en dispersion aqueuse (particules de résine et milieu de dispersion aqueux) à pression atmosphérique via le dispositif à restriction de débit d'un type d'orifice du calibre indiqué au tableau 1, afin d'obtenir des particules pré-expansées présentant une structure de mousse indépendante. A ce moment, la pression pendant la détente était maintenue par de l'air afin de maintenir la pression dans l'enceinte pressurisée.

10 A titre d'exemples comparatifs 5 et 6, on a obtenu des particules expansées en utilisant un dispositif à restriction de débit conventionnel comportant un type d'orifice comme décrit ci-avant. Pour l'exemple comparatif 7, on a obtenu des particules expansées comme décrit ci-dessus, à l'exception du fait que la détente a été opérée par une conduite de détente circulaire sans dispositif à restriction de débit présentant un type d'orifice.

 Le taux d'expansion des particules expansées obtenues a été mesuré selon le procédé susmentionné. Les résultats sont repris au tableau 1. Dans le tableau 1, le taux d'expansion après séchage désigne le taux après séchage à 60°C pendant 24 heures et le taux d'expansion après imprégnation désigne le taux à l'état de récupération complète de retrait des particules expansées par augmentation de la pression au sein des particules expansées jusqu'à une pression supérieure à la pression atmosphérique, après repos à pression d'air de 0,98 MPa pendant 3 heures. Il est supposé représenter le taux maximal des particules expansées.

TABLEAU 1

N°	Forme de fente ou trou	Exemple n°											Ex. comp. n°		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
Plateau d'extrusion type orifice		circ.	circ.	circ.	circ.	circ.	circ.	circ.	circ.	rect.	rect.	rect.	circ.	circ.	
	L (mm)	2	4	2,8	2,8	2,8	3,2	6,4	3,2	6	6	6	7,2	4	-
	Hf (mm)	2	4	2,8	2,8	2,8	3,2	6,4	3,2	3	2	2	7,2	4	-
	Hn (mm)	2	2	2,8	2,8	2,8	3,2	3,2	3,2	3	2	2	4	4	-
	S (mm ²)	3,1	3,1	6,2	6,2	6,2	8,0	8,0	8,0	18	12	12	12,6	12,6	-
	d (mm)	0,5	0,5	1	2	5	1	2	5	2	1	0,5	2,5	5	-
	épaisseur (mm)	0,5	1,5	1	2	5	1	4	5	2	1	0,5	5	5	-
	L/Hf	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3	1	1	-
Résultats de taux d'expansion (temps)	après séchage	15,0	125,2	14,9	14,1	13,5	13,8	13,6	13,5	14,0	15,0	15,1	12,0	12,2	8,2
	après imprégnation	17,3	18,2	17,0	16,5	15,2	15,8	16,0	15,2	16,3	17,8	13,8	14,0	10,0	

L'utilisation du procédé selon l'invention permet d'améliorer le taux d'expansion sans augmenter la pression d'expansion. Les particules de PP pré-expansées selon l'invention présentent une excellente adhérence de moulage et permettent d'obtenir des articles
5 moulés présentant d'excellentes propriétés de résistance à la chaleur, de résistance mécanique et de stabilité dimensionnelle à l'absorption d'eau.

L'utilisation du dispositif à restriction de débit ou de l'équipement de filière selon l'invention autorise une faible pression d'expansion lorsque l'on utilise un agent porogène volatil. Lorsque l'on
10 utilise une faible quantité d'agent porogène, on peut obtenir des particules expansées présentant un taux élevé d'expansion, avec une simplification et une excellente économie du procédé. Lorsque l'on utilise un gaz inorganique ou de l'eau comme agent porogène, on peut obtenir
15 des particules expansées présentant un taux élevé d'expansion pour une même pression d'expansion, au bénéfice d'une excellente économie du procédé.

Fig. 1

TEMPERATURE (°C)

Fig. 2

5

EXEMPLE

EXEMPLE COMPARATIF

Ord.: TAUX D'EXPANSION

Absc.: QUANTITE EXOTHERMIQUE DU PIC SUPERIEUR

ΔH (mJ/mg)

10

Fig. 3

EXEMPLE

EXEMPLE COMPARATIF

Ord.: TAUX D'AMELIORATION

15

Absc.: DIFFERENCE DE TEMPERATURE ΔT (°C°)

20

REVENDEICATIONS

1. Particules pré-expansées de résine de polypropylène comprenant une composition de résine de polypropylène contenant 100 parties en poids de (A) un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène contenant de 1,5 à 4,5% en poids d'éthylène et de 0,001 à 10 parties en poids de (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique; lesdites particules pré-expansées présentant deux températures de fusion sur une courbe DSC mesurée par calorimétrie différentielle à balayage, et une différence de température ΔT entre ces deux températures de fusion d'au moins 20°C.
2. Procédé de préparation de particules pré-expansées d'une résine de polypropylène comprenant:
- la dispersion de particules de résine, comprenant une composition de résine de polypropylène contenant 100 parties en poids de (A) un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène contenant de 1,5 à 4,5% en poids d'éthylène et de 0,001 à 10 parties en poids de (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique, dans un milieu de dispersion aqueux et dans une enceinte pressurisée, de manière à obtenir un mélange,
- le chauffage du mélange jusqu'à une température d'expansion supérieure à la température de ramollissement des particules de résine, l'introduction d'un gaz inorganique, et
- la détente du mélange dans une atmosphère à pression inférieure à la pression interne de l'enceinte pressurisée;
- ledit mélange étant expansé après que sa température ait été maintenue dans une plage de température n'excédant pas la température d'expansion jusqu'à au moins (la température d'expansion moins 1°C) pendant au moins 30 minutes.

3. Procédé de préparation de particules pré-expansées de résine de polypropylène selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz inorganique est de l'air.

5 4. Dispositif à restriction de débit, utilisé comme organe de détente lors de la préparation de particules expansées par dispersion de particules de résine thermoplastique dans un milieu de dispersion aqueux dans une enceinte pressurisée, imprégnation d'un agent porogène et détente du mélange dans une atmosphère à pression moindre;

10 ledit plateau étant équipé d'au moins une ouverture satisfaisant aux deux conditions suivantes:

(1) $L/H_f \geq 1,5$ mm, $H_n = 1$ à 4 mm, $d = 0$ à 5 mm,

(2) $L/H_f < 1,5$ mm, $S = 0,5$ à 10 mm², $d = 0$ à 5 mm

15 où la largeur frontale ou le grand diamètre de l'ouverture ménagée au dispositif à restriction de débit est L, la hauteur ou le petit diamètre est H_f , la hauteur ou le petit diamètre de la partie la plus étroite de l'ouverture est H_n , la surface à la partie la plus étroite de l'ouverture est S et la profondeur (longueur projetée) est d.

20 5. Dispositif à restriction de débit selon la revendication 2, caractérisé en ce que H_n mesure de 2 à 3,5 mm et d de 0,2 à 3 mm.

6. Dispositif à restriction de débit selon la revendication 4, caractérisé en ce que S mesure de 3 à 8 mm² et d de 0,2 à 3 mm.

25 7. Dispositif à restriction de débit selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dispositif à restriction de débit utilisé comme organe de détente est du type orifice ou du type tuyère.

8. Dispositif à restriction de débit selon la revendication 4, caractérisé en ce que les particules de résine thermoplastique sont des particules de résine de polypropylène.

30 9. Equipement d'étirage caractérisé en ce qu'au moins deux dispositifs à restriction de débit choisis dans le groupe formé par au

- 50 -

moins un type des dispositifs à restriction de débit décrits dans la revendication 4 sont disposés en parallèle dans la direction de la détente.

10. Equipement d'étirage selon la revendication 9,
- 5 caractérisé en ce qu'au moins deux dispositifs à restriction de débit sont du type orifice ou du type tuyère.

FIG. 1

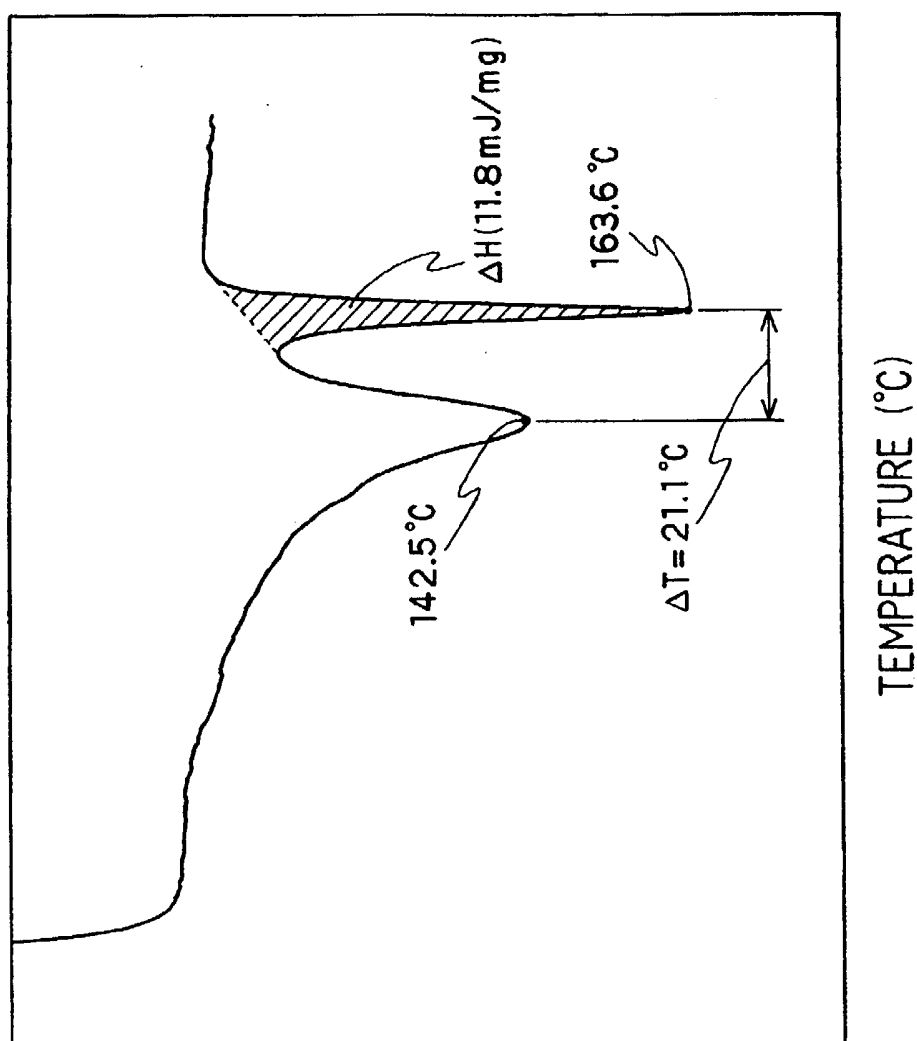


FIG. 2

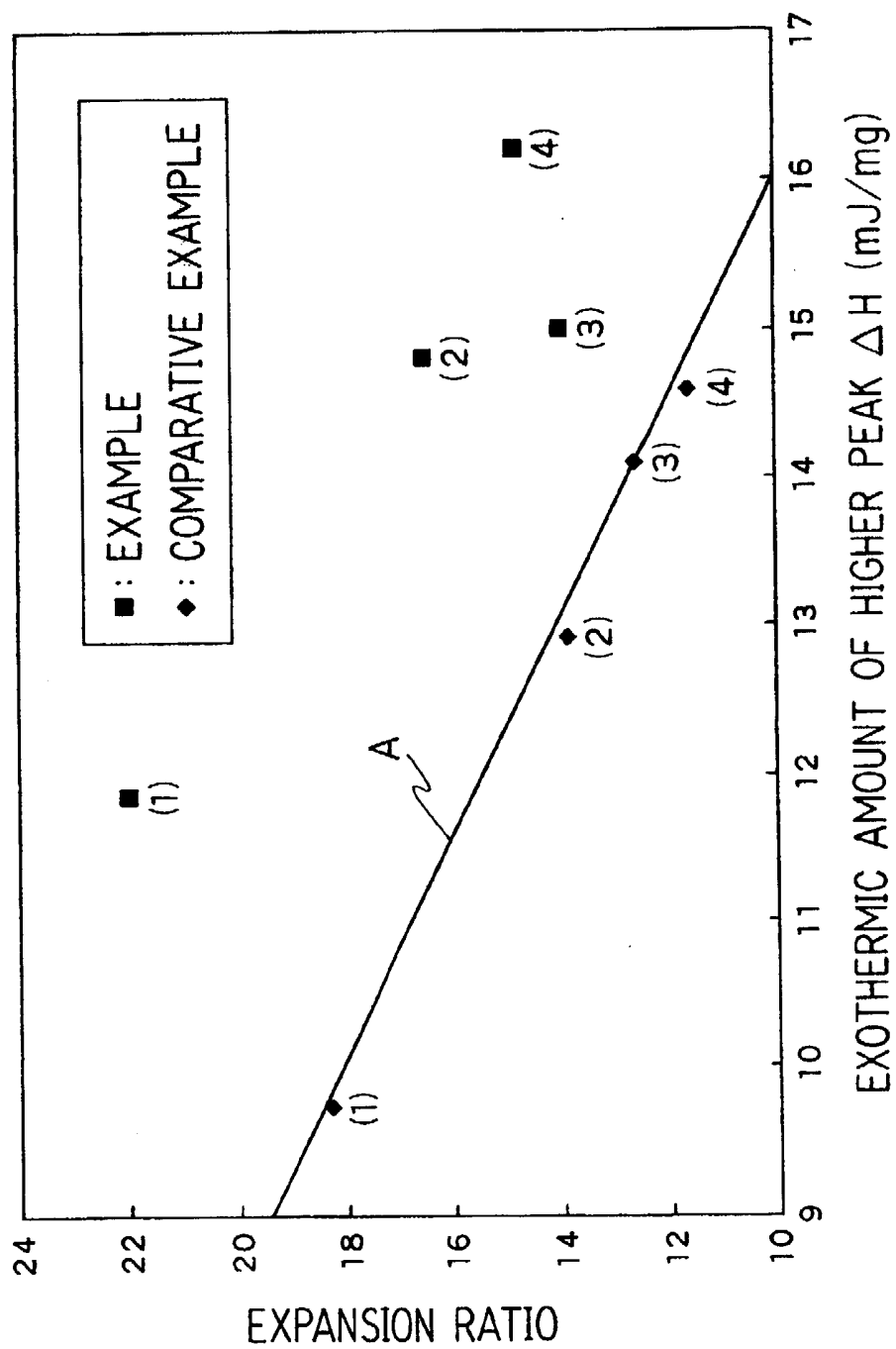
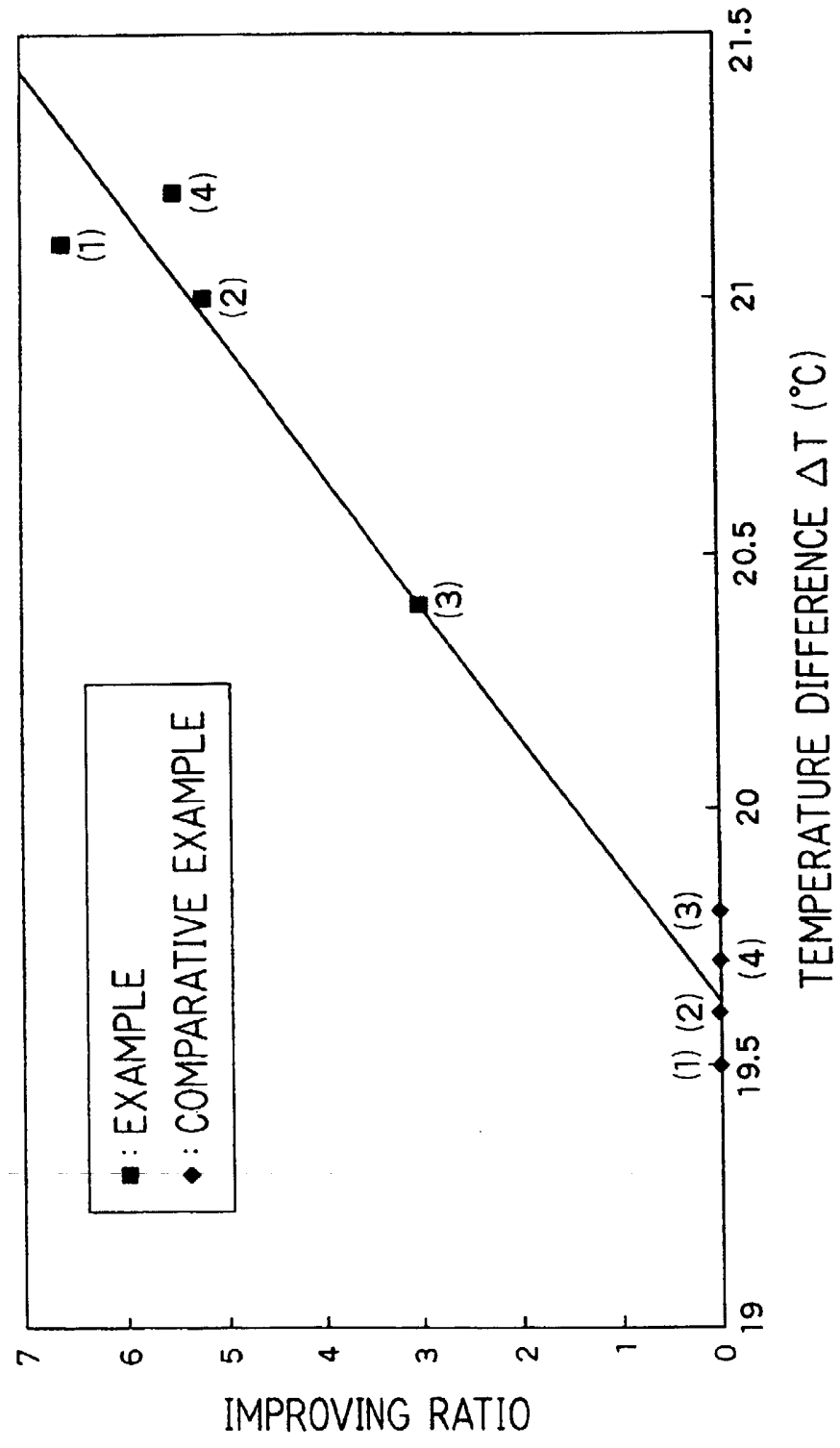


FIG. 3



- 54 -

FIG. 4

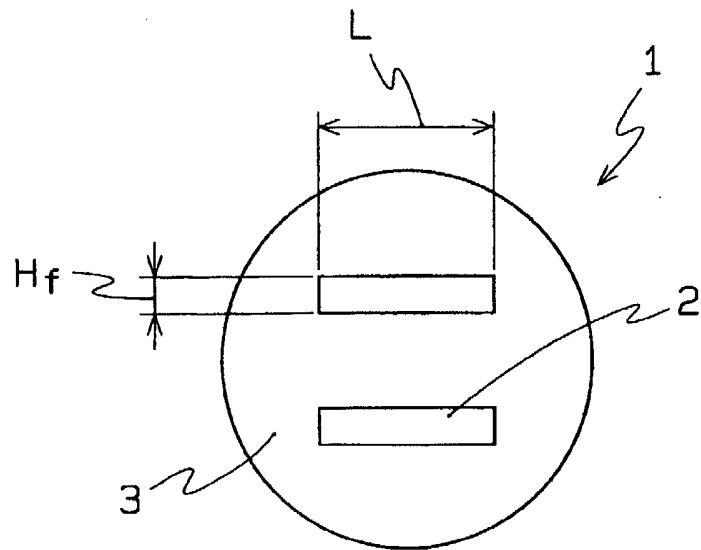
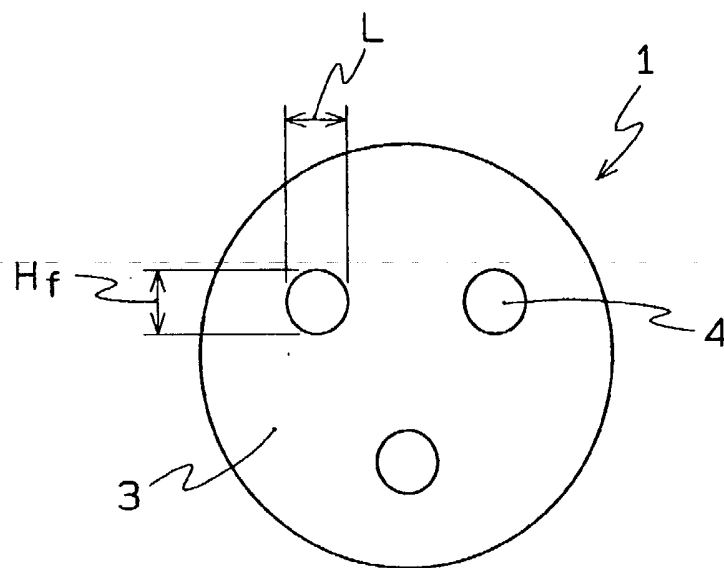


FIG. 5



- 55 -

FIG. 6

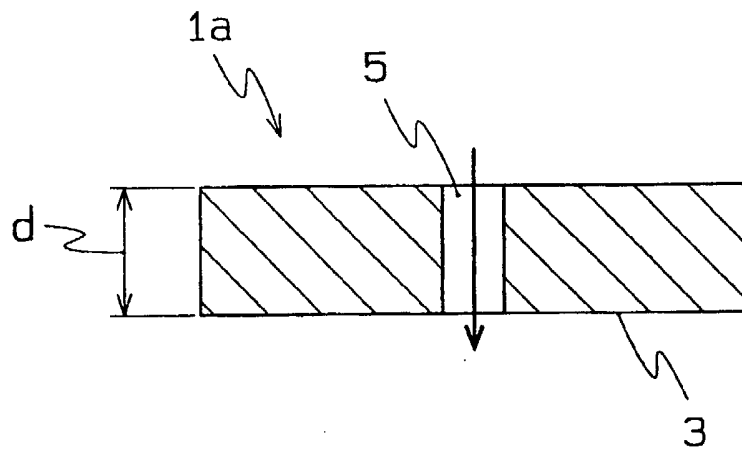


FIG. 7

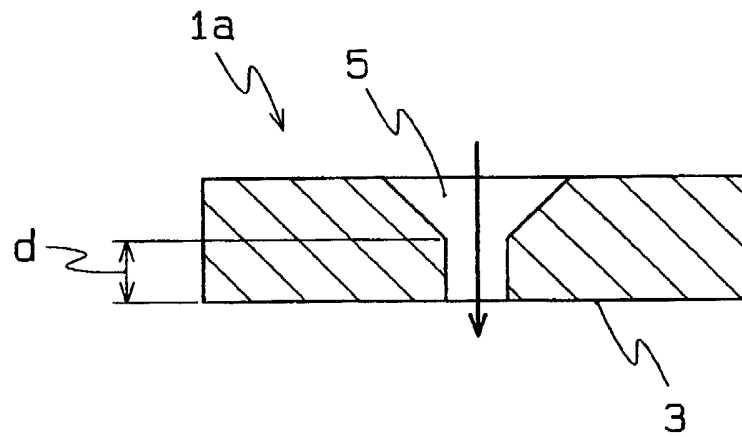
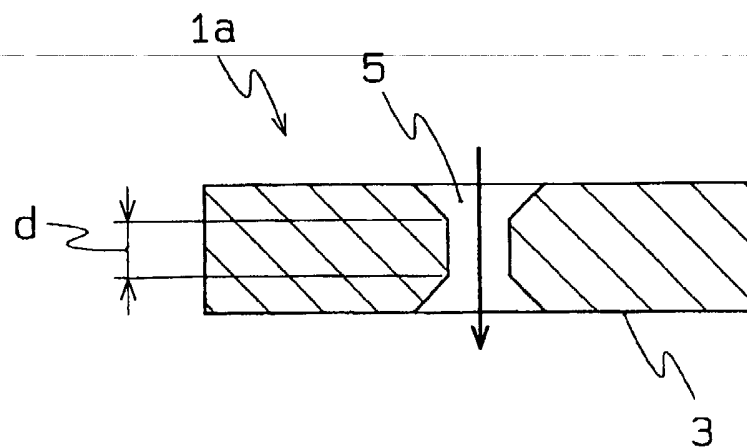


FIG. 8



- 56 -

FIG. 9

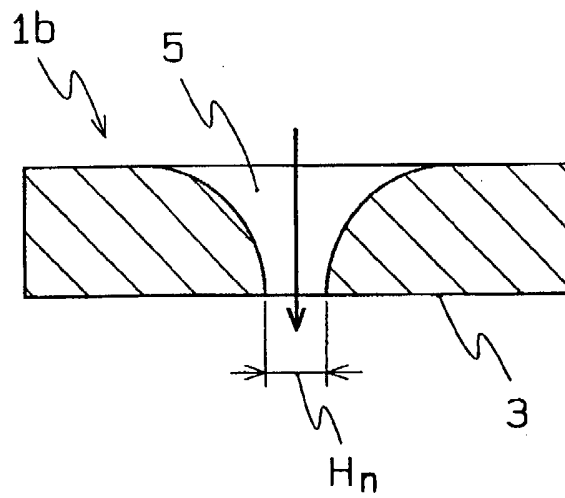


FIG. 10

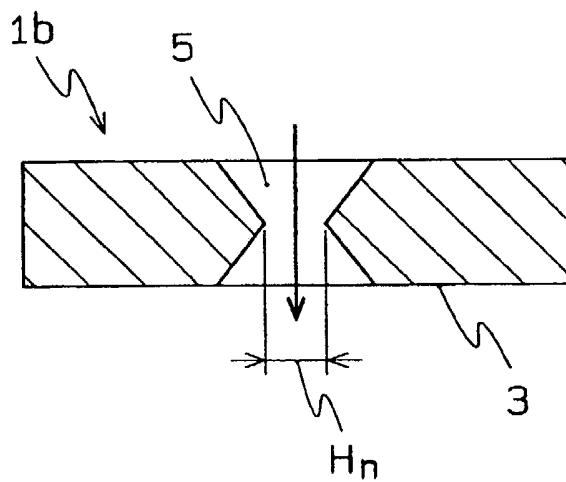


FIG. 11

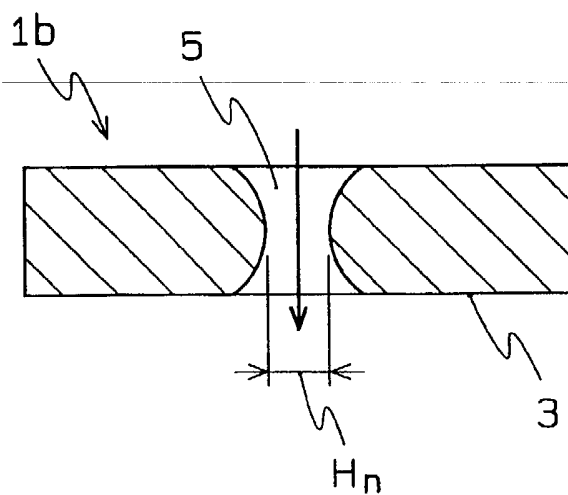


FIG. 12

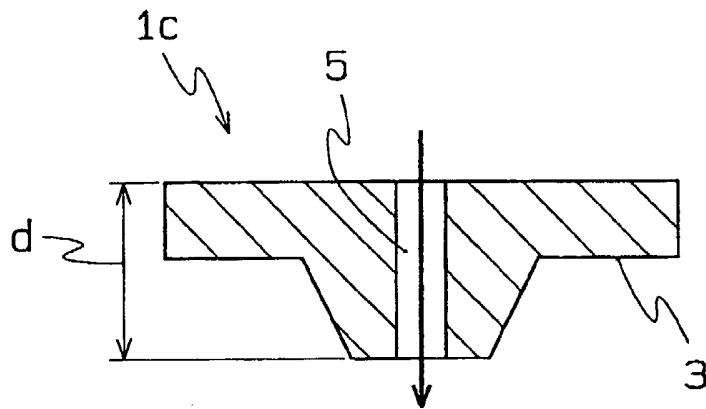


FIG. 13

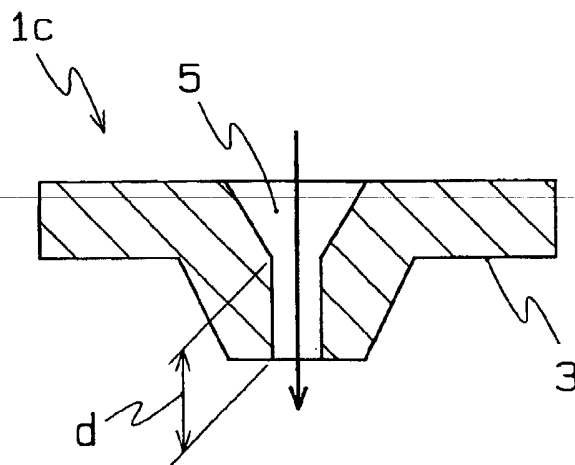
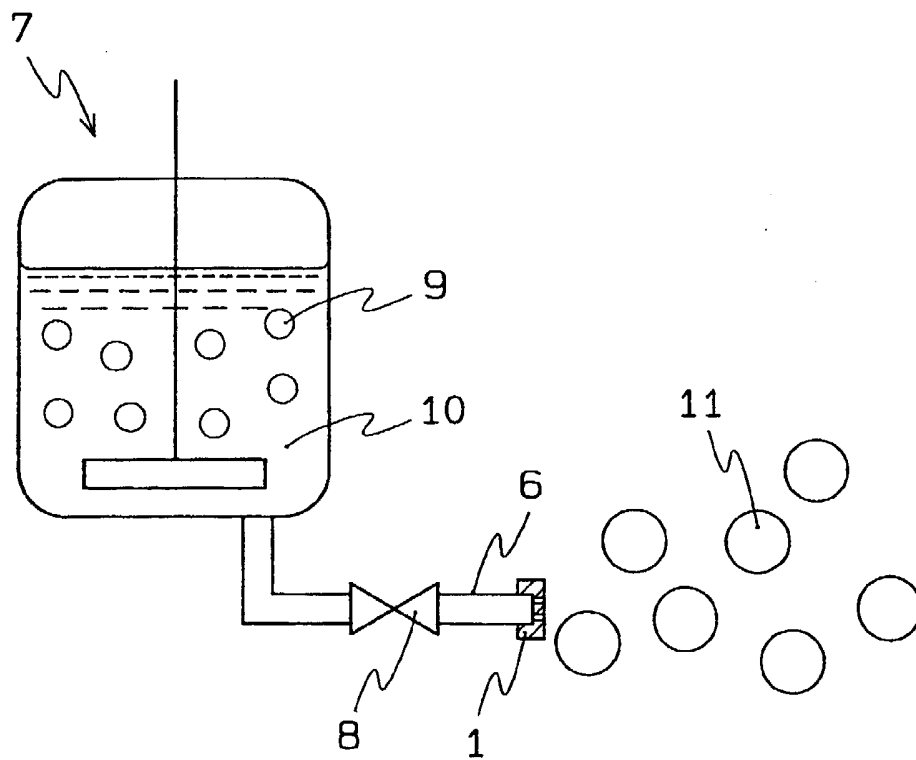


FIG. 14



ABREGE DE L'INVENTION

**"PARTICULES PRE-EXPANSEES DE RESINE DE PROPYLENE,
PROCEDE DE PRODUCTION ET DISPOSITIF DE RESTRICTION DE
DEBIT"**

5

Particules pré-expansées de résine de polypropylène présentant un taux élevé d'expansion et une excellente adhérence au moulage, sans utilisation d'un agent porogène volatil ni augmentation de la pression d'expansion. Les particules pré-expansées de résine de polypropylène sont préparées par un procédé comprenant la dispersion de particules de résine comprenant une composition de résine de polypropylène contenant 100 parties en poids de (A) un copolymère statistique d'éthylène et de polypropylène contenant de 1,5 à 4,5% en poids d'éthylène et de 0,001 à 10 parties en poids de (B) un sel de métal alcalin d'un copolymère d'éthylène et d'acide (méth)acrylique, dans un milieu de dispersion aqueux et dans une enceinte pressurisée, de manière à obtenir un mélange, le chauffage du mélange jusqu'à une température d'expansion supérieure à la température de ramollissement des particules de résine, l'introduction d'un gaz inorganique, et la détente du mélange dans une atmosphère à pression inférieure à la pression interne de l'enceinte pressurisée; ledit mélange étant expansé après que sa température ait été maintenue dans une plage de température n'excédant pas la température d'expansion jusqu'à au moins (la température d'expansion moins 1°C) pendant au moins 30 minutes.

25



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 7824
BE 20000089

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 juillet 1999 (1999-07-30) & JP 11 106576 A (KANEAFUCHI CHEM IND CO LTD), 20 avril 1999 (1999-04-20) * abrégé *	1-4,8	C08J9/00 C08J9/18 B29C44/34
A	WO 97 38048 A (AKAMATSU NARUHIKO ;MOGAMI KENJI (JP); KANEAFUCHI CHEMICAL IND (JP) 16 octobre 1997 (1997-10-16) & EP 0 934 974 A (KANAGAFUCHI) 11 août 1999 (1999-08-11) * page 9, ligne 34 - page 10 * * revendications *	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			C08J B29C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 décembre 2001		Oudot, R	
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	

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

BO 7824
BE 20000089

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.

13-12-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11106576 A	20-04-1999	AUCUN	
WO 9738048 A	16-10-1997	AU 2044597 A	29-10-1997
		CA 2251165 A1	16-10-1997
		CN 1215417 A	28-04-1999
		EP 0934974 A1	11-08-1999
		WO 9738048 A1	16-10-1997