

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 644 099

②1 N° d'enregistrement national :

89 03148

⑤1 Int Cl^F : B 29 C 47/00, 35/02; C 08 J 3/24; C 08 F
255/00 // B 29 K 23:00; B 29 L 23:22.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 mars 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 14 septembre 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : FAIREX, Société à res-
ponsabilité limitée et BOURJOT Pierre. — FR.

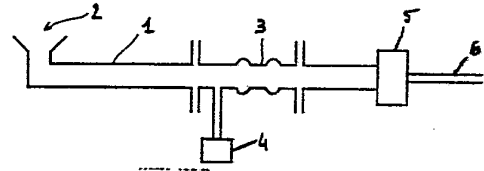
⑦2 Inventeur(s) : Pierre Bourjot.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet A. Thibon-Littaye.

⑤4 Procédé de fabrication d'éléments extrudés en polymère réticulé, notamment en polyolétine réticulée.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'éléments extrudés en un matériau à base de polymère thermoplastique rigidifié par réticulation avec un monomère, suivant lequel on traite le polymère thermoplastique en une seule passe dans un dispositif de mélangeage-compression-extrusion, en ce que dans une première partie dudit dispositif, on procède au mélangeage dudit polymère et du monomère en présence d'un peroxyde organique, pour le ramollir et le compacter, jusqu'à consommer ledit peroxyde dans une réaction de greffage du monomère sur le polymère, en ce que dans une seconde partie dudit dispositif, on injecte dans le mélange ramolli encore en cours de mélangeage, un catalyseur propre à assurer la réticulation du mélange, avant de l'expulser dudit dispositif par une filière d'extrusion.



FR 2 644 099 - A1

D

La présente invention concerne la fabrication
5 d'éléments réalisés par extrusion à partir d'une
composition de matière plastique à base d'un polymère
réticulé avec un monomère, notamment à base de polyoléfines
réticulées par des silanes.

Dans ce contexte, l'invention est susceptible de
10 recevoir de multiples applications, parmi lesquelles
cependant la plus courante est relative à la fabrication
d'éléments tubulaires, sous forme de gaines recouvrant des
fils divers ou sous forme de tubes constituant des
canalisations destinées à véhiculer des fluides, notamment
15 dans les réseaux de distribution publics. Il s'agit là
d'une application particulière, non limitative, mais dans
laquelle on utilise déjà les matières plastiques que
l'invention vise à mettre en oeuvre par extrusion.

Ces matières ont été largement décrites sur le
20 plan chimique dans des demandes de brevets publiées. Les
compositions utilisées comportent essentiellement d'une
part une résine de polyoléfine, du type polyéthylène par
exemple, et d'autre part un agent de réticulation constitué
par un ou plusieurs silanes organiques. Il s'y ajoute un
25 promoteur de type peroxyde qui a pour fonction de faire
apparaître des radicaux libres sur les chaînes polymériques
de la polyoléfine et de créer ainsi des sites de greffage
pour la fixation des silanes organiques, et un catalyseur
propre à favoriser la réaction de réticulation des silanes.
30 Divers constituants secondaires, qui sont laissés au choix
de l'utilisateur, en nature et en quantité, lui
permettent, à titre d'exemples, de conférer la couleur
qu'il désire à l'élément finalement obtenu, d'influer sur
certaines propriétés de cet élément telles que ses caracté-

ristiques mécaniques ou sa résistance à la lumière, ou de régler la viscosité de la composition pour l'adapter à un appareillage particulier utilisé pour sa mise en oeuvre.

Conformément aux techniques actuelles de mise en oeuvre de ces compositions, on procède le plus souvent à deux étapes successives d'extrusion, la première sur le mélange du polyéthylène additionné du peroxyde promoteur de greffage et du silane organique, la seconde sur le polyéthylène greffé résultant de la première étape, que l'on mélange avec le catalyseur de réticulation. Les deux étapes s'effectuent respectivement dans deux extrudeuses distinctes. Entre les deux, on doit recueillir la matière plastique intermédiaire sous forme de granules et la stocker en vrac avant de la retraiter dans la seconde étape pour obtenir l'extrusion de produits finis sous forme d'éléments continus, tubulaires ou non.

On a plus récemment proposé de simplifier le processus en évitant la production intermédiaire d'une polyoléfine greffée. A cet effet, on soumet l'ensemble des constituants de la composition de matière plastique directement à la même opération d'extrusion, dans une extrudeuse à vis. Dans ce cas, le greffage de la polyoléfine par le silane organique s'effectue en présence du catalyseur, ce qui provoque également la réticulation.

Cette technique présente l'inconvénient d'encrasser la vis de l'extrudeuse, ce qui nuit à son bon fonctionnement et à la qualité du matériau fini. Par ailleurs les possibilités de formulation chimique sont limitées.

Pour résoudre les problèmes qui se posent encore, la présente invention vise essentiellement à permettre l'extrusion de la matière directement par un procédé qui réalise les deux étapes successives des procédés antérieurs par un passage unique dans un appareillage conçu spécialement pour faciliter son emploi et son entretien. En outre, elle permet simultanément de réaliser des économies de matières, et donc de coût, et d'améliorer la qualité des

éléments extrudés obtenus. Et par allègement, les possibilités de formulation chimique sont accrues par rapport au système en une étape déjà connue.

Pour connaître plus en détail diverses les techniques connues à ce jour, on peut se référer à l'article "Silane compounds in hot-water pipe and cable technology", de GM Dale, publié dans "Applied Organometallic Chemistry, 1988. On y trouve notamment largement exposées les raisons qui militent en faveur des polyoléfinés réticulés par des silanes pour constituer le matériau de tubes devant résister sous la pression de fluides chauds et de gaines de fils et câbles devant supporter des sauts de température, ainsi que les réactions chimiques qui sont mises en jeu au cours des processus de fabrication. On y explique en particulier que le greffage du polyéthylène par un silane organique insaturé, tel que le vinyl-triméthoxysilane, est favorisé par un peroxyde organique tel que le peroxyde de dicumyle, qu'ensuite, la réticulation du polyéthylène fait intervenir la formation de groupes silanol lorsque le produit extrudé est exposé en atmosphère humide et que la réaction de réticulation est catalysée par les sels organiques de dialkyl-étain.

Le même article décrit un troisième procédé de fabrication qui consiste à utiliser une extrudeuse à vis pour ramollir le polyéthylène seul et à le faire passer aussitôt dans un malaxeur à haute efficacité au niveau duquel est injecté un mélange ternaire de silane, peroxyde et catalyseur de réticulation.

De cet art antérieur, il ressort clairement que les constituants ne peuvent être traités dans un ordre différent dans ce type de matériel. En effet, il y est explicité que la présence simultanée du peroxyde organique et du silane dans le polyéthylène provoquerait une homopolymérisation du silane néfaste à la réticulation.

Or, selon la présente invention, on a constaté à l'inverse qu'il est préférable de distinguer l'introduction

du silane et du peroxyde dans le polyéthylène, de celle du catalyseur de réticulation, et qu'en un passage unique dans un appareil d'extrusion, on peut ainsi obtenir des produits de meilleure qualité.

5 De plus, l'invention apporte d'autres avantages techniques au niveau de la mise en oeuvre du procédé. En particulier, on évite l'encrassement du malaxeur du troisième procédé connu signalé ci-dessus, aussi bien que celui de l'extrudeuse à vis du deuxième procédé, et
10 l'injection des produits en cours d'extrusion se trouve simplifiée par le fait qu'elle peut être limitée au catalyseur de réticulation.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'éléments extrudés en un matériau à base de
15 polymère thermoplastique rigidifié par réticulation avec un monomère, suivant lequel on traite le polymère thermoplastique en une seule passe dans un dispositif de mélangeage-compression-extrusion, en ce que dans une première partie dudit dispositif, on procède au mélangeage
20 dudit polymère et du monomère en présence d'un peroxyde organique, pour le ramollir et le compacter, jusqu'à consommer ledit peroxyde dans une réaction de greffage du monomère sur le polymère, en ce que dans une seconde partie dudit dispositif, on injecte dans le mélange ramolli encore
25 en cours de mélangeage, un catalyseur propre à assurer la réticulation du mélange avant de l'expulser dudit dispositif par une filière d'extrusion.

Dans le cadre de la fabrication d'éléments extrudés en matériau à base de polyoléfine réticulée par un
30 silane, l'invention est caractérisée en ce que, par une passe unique dans un dispositif de mélangeage-compression-extrusion, on procède d'abord, dans une première partie dudit dispositif, au mélangeage de la polyoléfine et du silane en présence d'un peroxyde organique jusqu'à
35 consommer ce peroxyde dans une réaction de greffage du silane sur la polyoléfine, et en ce que dans une seconde

partie dudit dispositif, on injecte ensuite dans le mélange ramolli obtenu, un catalyseur propre à assurer la réticulation du mélange en présence de vapeur d'eau après extrusion. D'autres additifs pouvant éventuellement être
5 incorporés dans le mélange en même temps que le catalyseur.

Selon une caractéristique secondaire de l'invention, ladite seconde partie dudit dispositif réalise un malaxage à haute efficacité.

Selon une autre caractéristique secondaire, au
10 moins ladite première partie dudit dispositif comporte au moins une vis rotative d'extrudeuse comportant une âme tubulaire axiale refroidie par circulation interne d'un débit de fluide variable en fonction de la vitesse de rotation de la vis et des conditions de travail. Pour
15 certaines applications, cette première partie du dispositif peut avantageusement comporter plus d'une vis, notamment deux vis.

On décrira maintenant plus en détail un mode de mise en oeuvre particulier de l'invention qui en fera mieux
20 comprendre les caractéristiques essentielles et les avantages, étant entendu toutefois que ce mode de mise en oeuvre est choisi à titre d'exemple et qu'il n'est nullement limitatif. Dans le courant de cette description, on fera référence aux figures 1 et 2 des dessins annexés,
25 qui illustrent schématiquement deux variantes du procédé par les dispositifs utilisés.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on utilise un appareillage existant, dont on connaît l'utilité pour le traitement des matières thermoplastiques
30 telles que les polyoléfines. Un tel appareillage, généralement du type : extrudeuse à vis, remplit plusieurs fonctions, dont celles de mélangeage ou malaxage, ramollissement de la matière, compactage et expulsion par une filière d'extrusion.

35 A l'heure actuelle une vis entraînée en rotation pour faire progresser la matière entre ses filets, semble

le meilleur moyen pour amener cette matière dans un état de ramollissement et de pression satisfaisant à l'entrée de la filière d'extrusion.

5 A l'extrémité opposée à cette filière, la vis de l'extrudeuse est alimentée par une trémie dans laquelle on introduit, d'une part la polyoléfine à traiter, d'autre part un mélange contenant le peroxyde organique en solution dans le silane servant ultérieurement d'agent de réticulation. Cependant aucun catalyseur de réticulation
10 n'est présent à ce stade.

De manière classique, la vis véhiculant le mélange est entraînée en rotation à l'intérieur d'un cylindre chauffé extérieurement par des colliers chauffants extérieurs ou tout autre moyen de chauffage.

15 Toutefois, on parvient à une meilleure régulation des conditions fournissant un produit constant à l'extrusion proprement dite si l'on impose un gradient de température à travers la matière en cours de traitement. On peut alors augmenter le débit de matière par action sur la
20 vitesse de rotation de la vis ou sur la puissance de son moteur d'entraînement. En fonction de ce débit, on fait varier la capacité d'extraction thermique d'un fluide de refroidissement circulant à l'intérieur de la vis, creuse à cet effet, tandis que l'on maintient la régulation
25 classique de température à l'extérieur, au niveau des colliers chauffants.

Cette solution permet, grâce au refroidissement interne et au gradient thermique ainsi imposé entre l'extérieur et l'intérieur du volume annulaire le long
30 duquel la matière est entraînée par les filets de la vis, d'opérer sur des débits importants tout en évitant des phénomènes de surchauffe locale qui nuiraient à la qualité du produit.

Tout au long de la première étape du procédé, qui
35 amène la matière première à l'état de ramollissement et pression approprié pour son extrusion, se déroule également

la réaction de greffage du silane sur la polyoléfine en présence du peroxyde promoteur de radicaux libres.

En pratique, il apparaît qu'à la fin de cette première étape, qui a lieu dans une première partie de l'appareillage, le peroxyde a été sensiblement entièrement consommé, étant entendu que sa proportion aura été réglée au départ, de manière connue, en fonction de la réaction de greffage recherchée.

C'est alors que l'on injecte dans le mélange le catalyseur de réticulation, choisi de manière classique, et le mélangeage se poursuit dans une seconde partie de l'appareillage, jusqu'à parvenir à la filière d'extrusion. L'incorporation du catalyseur dans le mélange greffé déjà ramolli est relativement facile sous la forme d'un mélange maître contenant le catalyseur amené par une extrudeuse annexe. Les extrudeuses principale et annexe peuvent être dotées d'un système de dégazage.

La présence du catalyseur permet la réticulation immédiatement après la filière d'extrusion, en présence de vapeur d'eau.

Divers additifs, notamment ceux qui seraient incompatibles avec le peroxyde, sont souvent introduits dans le mélange en cours de traitement avec le catalyseur. Il s'agit par exemple d'anti-oxydants d'agents anti-cuivre, d'agents gonflants conduisant à des produits cellulaires, ou de charges telles que le noir de carbone, qui sont incorporés dans le mélange maître contenant le catalyseur.

Dans certaines applications, la seconde partie du dispositif est directement constituée par la suite de l'extrudeuse à vis, après la première partie. Dans d'autres, on a plutôt intérêt à la constituer autrement que par une vis d'extrudeuse. Tel est le cas notamment lorsqu'il est prévu une addition de noir de carbone, car une dispersion de cette charge est nécessaire pour qu'une faible teneur fasse convenablement obstacle à la lumière dans le produit fini.

La seconde partie du dispositif est alors constitué par un malaxeur à haute efficacité, tel que celui qui est connu sous la dénomination CTM et décrit dans l'art antérieur cité. Un tel malaxeur comporte un rotor muni de
5 cavités qui coopèrent avec des cavités d'un stator pendant la rotation du rotor dans le stator pour faire progresser la matière en lui imprimant des cisaillements importants. Il ne réalise pas de compression comme les vis d'extrusion. Par contre, il permet d'obtenir très rapidement une
10 dispersion fine des constituants dans la matière traitée.

Les additifs sont injectés dans le malaxeur à haute efficacité par une simple extrudeuse, raccordée sur l'extrudeuse principale, ce qui simplifie l'appareillage par rapport aux techniques connues. L'injection de liquides
15 est possible.

Sur la figure 1, on a schématiquement représenté un dispositif utilisé dans ce cas, avec une extrudeuse à vis 1, alimentée par une trémie 2 à une extrémité et raccordée à l'autre extrémité à un malaxeur 3 du type CTM,
20 recevant secondairement un mélange maître contenant catalyseur et additifs éventuels d'une extrudeuse annexe 4, et lui-même raccordé à une filière d'extrusion 5, d'où sort le produit fini 6, dans une atmosphère appropriée, propice à la réticulation.

25 Sur la figure 2, on retrouve une extrudeuse à vis 11 et sa trémie d'alimentation 12, mais celle-ci se prolonge, sous un diamètre de vis progressivement variable jusqu'à la filière d'extrusion 15 d'où sort le produit fini 16. Une extrudeuse annexe 14 injecte le catalyseur et les
30 additifs éventuels à un stade intermédiaire entre les deux parties successives 11 (première partie) et 13 (seconde partie) de l'extrudeuse à vis.

Dans tous les cas, l'invention évite l'encrassement du dispositif, aussi bien au niveau d'une vis
35 d'extrusion qu'à celui du malaxeur, dans la mesure où le peroxyde est consommé avant l'intervention du catalyseur de

réticulation. Elle permet aussi de réaliser des économies de matière par une meilleure sélectivité dans les réactions des constituants.

Naturellement, l'invention n'est en rien limitée
5 par les particularités qui ont été spécifiées dans ce qui
précède ou par les détails du mode de réalisation
particulier choisi pour illustrer l'invention. Toutes
sortes de variantes peuvent être apportées à la réalisation
particulière qui a été décrite à titre d'exemple et à ses
10 éléments constitutifs sans sortir pour autant du cadre de
l'invention. Cette dernière englobe ainsi tous les moyens
constituant des équivalents techniques des moyens décrits
ainsi que leurs combinaisons.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'éléments extrudés en un matériau à base de polymère thermoplastique rigidifié par réticulation avec un monomère, suivant lequel on traite
5 le polymère thermoplastique en une seule passe dans un dispositif de mélangeage-compression-extrusion, en ce que dans une première partie dudit dispositif, on procède au mélangeage dudit polymère et du monomère en présence d'un peroxyde organique, pour le ramollir et le compacter,
10 jusqu'à consommer ledit peroxyde dans une réaction de greffage du monomère sur le polymère, en ce que dans une seconde partie dudit dispositif, on injecte dans le mélange ramolli encore en cours de mélangeage, un catalyseur propre à assurer la réticulation du mélange, avant de l'expulser
15 dudit dispositif par une filière d'extrusion.

2. Procédé de fabrication d'éléments extrudés en un matériau à base de polyoléfine réticulés par un silane organique, caractérisé en ce que par une passe unique dans un dispositif de mélangeage-compression-extrusion, on
20 procède d'abord, dans une première partie dudit dispositif, au mélangeage de la polyoléfine et du silane en présence d'un peroxyde organique jusqu'à consommer ce peroxyde dans une réaction de greffage du silane sur la polyoléfine, et en ce que dans une seconde partie dudit dispositif, on
25 injecte ensuite dans le mélange ramolli obtenu, un catalyseur propre à assurer la réticulation du mélange en présence de vapeur d'eau après extrusion.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite seconde partie dudit
30 dispositif réalise un malaxage à haute efficacité.

4. Procédé selon la revendication 1,2 ou 3, caractérisé en ce qu'au moins ladite première partie dudit
dispositif comporte au moins une vis rotative d'extrudeuse comportant une âme tubulaire axiale refroidie par
35 circulation interne d'un débit de fluide variable en

fonction de la vitesse de rotation de la vis.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur est injecté dans le mélange simultanément avec d'autres additifs, notamment des additifs incompatibles avec le peroxyde de greffage.

Fig. 1

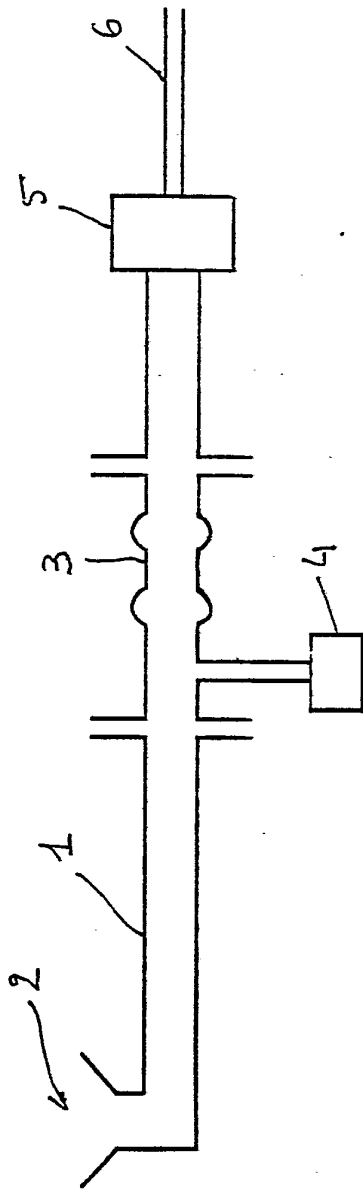


Fig. 2

