

ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002055A3

NUMERO DE DEPOT : 8700808

Classif. Internat.: B29C

Date de délivrance : 12 Juin 1990

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 20 Juillet 1987 à 10h30
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FINA RESEARCH S.A.
Zone Industrielle C, 6520 SENEFFE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : FINA RESEARCH S.A. Dept. BREVETS, Zone Industrielle C
- 6520 FELUY.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE MOUSSE DE POLYOLEFINES RETICULEES ET MOUSSES AINSI OBTENUES.

INVENTEUR(S) : Haveaux Bernard, rue de Bruxelles 51, 1400 Nivelles (BE); Siraux Daniel, rue de Glatimont 133, 7401 Soignies (BE)

Priorité(s) 25.07.86 LU LUA 86529

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

Bruxelles, le 12 Juin 1990
PAR DELEGATION SPECIALE :


WILLY L.
Dierckx

PROCEDE DE PRODUCTION DE MOUSSE DE POLYOLEFINES RETICULEES ET
MOUSSES AINSI OBTENUES

La présente invention se rapporte à un procédé de production de mousse de polyoléfines réticulées ou non. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de production de mousse de polyéthylène réticulé ou non ayant des propriétés mécaniques améliorées et des petites cellules.

Généralement, les mousses de polyoléfines réticulées, et en particulier celles de polyéthylène réticulé sont produites en deux étapes. Au cours de la première étape, on introduit dans une extrudeuse une composition qui comprend la polyoléfine et quelques additifs, on chauffe le mélange de manière à ramollir la polyoléfine et on introduit ensuite dans l'extrudeuse, de manière à parfaitement l'incorporer dans la polyoléfine, la quantité requise d'agent gonflant, pris le plus souvent sous forme solide, et d'agent réticulant. On extrude ce mélange sous forme d'une feuille, qui au cours de la seconde étape sera introduite dans un four à haute température, de manière à réaliser l'expansion, par décomposition de l'agent gonflant, et la réticulation chimique, par l'action de l'agent réticulant, le plus souvent un peroxyde.

On comprendra aisément que dans un tel type de procédé, ni l'agent gonflant ni l'agent réticulant, ne peuvent se décomposer au cours de l'extrusion de la première étape.

Ceci implique que l'extrusion de la première étape

- 2 -

doit être réalisée à basse température et notamment à une température inférieure à celle de décomposition de l'agent gonflant ou de l'agent réticulant. Le plus souvent, on doit extruder à une température inférieure à environ 135°C.

Or, il est bien connu dans le domaine du polyéthylène réticulé, que le polyéthylène linéaire basse densité (ci-après LLDPE) apporte une amélioration des propriétés mécaniques des mousses obtenues, comme d'ailleurs décrit dans la demande de brevet japonais 59135236.

Il serait dès lors intéressant d'utiliser ce type de polyoléfine pour fabriquer les mousses de polyéthylène réticulé; mais en général il est difficilement extrudable à des températures inférieures à 135°C.

Pour palier cet inconvénient dû aux agents thermosensibles, on a déjà proposé de réaliser la réticulation par irradiation; cependant, ce procédé est extrêmement coûteux. De plus, on a constaté qu'avec un procédé par irradiation, on est limité à de petites épaisseurs de mousse à traiter, car il y a un gradient de réticulation.

Il est connu également d'utiliser de 0,5 à 5 % d'un polymère fluoré, comme le teflon, pour faciliter l'extrudabilité du LLDPE. Cependant, cela s'est révélé totalement inefficace à des températures aussi basses que 135°C.

Il est donc nécessaire de pouvoir disposer d'un procédé d'extrusion à basse température permettant d'utiliser la réticulation par voie chimique. Ceci est également important pour la production de mousses d'épaisseurs plus importantes, qui ne peuvent pas être réticulées par irradiation.

Il est également important de pouvoir obtenir des mousses ayant des petites cellules, parce qu'elles favorisent de meilleures propriétés mécaniques dont la résistance à la compression, l'écrasement résiduel. Elles favorisent

- 3 -

également une plus basse conductivité thermique. Elles ont également un aspect visuel attractif.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

La présente invention a pour objet un procédé pour extruder à basse température une composition destinée à produire une mousse de polyéthylène réticulé ou non, sans qu'il y ait risque de décomposition des agents thermosensibles.

La présente invention a également pour objet d'obtenir au moyen du procédé de l'invention, une mousse de polyéthylène réticulé ou non qui a des propriétés mécaniques améliorées, ainsi que de petites cellules.

Le procédé de la présente invention pour produire des mousses de polyéthylène réticulé ou non en deux étapes comprenant l'extrusion d'une composition contenant le polyéthylène et les additifs thermosensibles pour former une feuille de composition homogène, et le déroulement de cette feuille dans un four à température élevée afin de permettre l'expansion et la réticulation du polyéthylène, est caractérisé en ce que, lors de la première étape,

- on introduit dans une extrudeuse un polyéthylène linéaire basse densité et de 0,1 à 10 parties d'un polyéther pour 100 parties de polyéthylène;
- on introduit simultanément dans l'extrudeuse, de manière à le mélanger intimement avec la composition de polyéthylène qui y circule, 2,5 à 25 parties d'agent gonflant et 0 à 2 parties d'agent réticulant, (calculé pour 100 parties de polyéthylène);
- on chauffe ce mélange de polyéthylène et de polyéther à une température suffisante pour le ramollir, sans pour autant dépasser 135°C;
- on extrude une feuille de composition homogène à une

- 4 -

- température, qui ne dépasse pas 135°C;
- on enroule la feuille ainsi obtenue pour la transférer; et lors de la seconde étape,
 - on déroule la feuille obtenue à la première étape, et on la fait passer dans un four selon un profil de températures s'échelonnant entre 140 et 260 °C
 - on réalise dans le four l'expansion et la réticulation de la feuille de polyéthylène traité;
 - on récupère à la sortie du four la feuille de mousse de polyéthylène réticulé ou non ayant des cellules d'une dimension moyenne inférieure à 0,4 mm.

On détermine la taille des cellules en comptant le nombre de cellules se trouvant sur une distance donnée. On divise ensuite cette distance par le nombre de cellules comptées (ASTM).

La Demanderesse a trouvé d'une manière tout à fait inattendue que si l'on ajoute à un polyéthylène linéaire basse densité un polyéther à raison de 0,1 à 10 parties pour 100 parties de polyéthylène, on pouvait aisément réaliser l'extrusion de la composition de polyéthylène et d'agents thermosensibles à une température inférieure à 135°C et même inférieure à 130°C.

De plus, la Demanderesse a également trouvé que la mousse produite avec le polyéthylène linéaire basse densité additivé de polyéther, la mousse avait non seulement des propriétés mécaniques améliorées, mais également de petites cellules, dont la dimension moyenne est inférieure à 0,4 mm et le plus souvent inférieure à 0,3 mm.

Selon le procédé de la présente invention, on utilise un polyéthylène linéaire basse densité dont la densité peut être notamment comprise entre 0,910 et 0,930, et dont l'indice d'écoulement peut varier entre 1 et 5 g/10 min.

Généralement, on utilise un polyéthylène linéaire basse densité qui est un copolymère d'éthylène et de butène.

- 5 -

bien que d'autres copolymères puissent être utilisés comme les copolymères éthylène-hexène et éthylène-octène.

La Demanderesse a maintenant trouvé que pour extruder un polyéthylène linéaire basse densité ayant les caractéristiques ci-dessus, à une température aussi faible que 135°C, il fallait absolument y ajouter un polyéther. Ce polyéther peut être ajouté soit directement à l'entrée de l'extrudeuse, soit pompé sous forme fondue dans le fourreau de celle-ci.

Bien que des polyéthylènes linéaires basse densité ayant une densité inférieure à 0,910 puissent être extrudés à basse température, comme décrit dans une autre demande de brevet déposée ce jour par la Demanderesse, il est entendu que l'on peut ajouter un polyéther à ces polyéthylènes linéaires basse densité de densité inférieures à 0,910, pour en faciliter leur extrusion à basse température.

Comme polyéthers qui conviennent au procédé de l'invention, on peut notamment citer le polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 5.000 et 30.000, le polypropylène glycol de poids moléculaire compris entre 2.000 et 10.000, ou encore le polyoxy méthylène.

La Demanderesse a également constaté que lorsque des polyéthylènes glycols étaient utilisés, les plus efficaces étaient ceux dont le poids moléculaire était le plus bas. C'est la raison pour laquelle on utilise de préférence des polyéthylènes glycols de poids moléculaire compris entre 7.000 et 12.500.

On a constaté que la quantité adéquate de polyéther variait entre 0,1 et 10 parts pour 100 parties de polyéthylène linéaire basse densité. Les quantités à utiliser dépendent également du type de polyéther utilisé. Ainsi, lorsque l'on utilise du polyéthylène glycol, les quantités adéquates sont comprises entre 0,1 et 5 parties pour 100 parties, tandis que lorsque l'on utilise du polypropylène glycol, les quantités

- 6 -

adéquates sont le plus souvent comprises entre 0,1 et 3 parties pour 100 parties de polyéthylène basse densité.

La Demanderesse a également constaté que l'addition d'un caoutchouc du type polyisobutène de poids moléculaire compris entre 500 et 5.000, avait également un effet bénéfique sur l'extrudabilité. Généralement, les quantités de polyisobutylène varient entre 5 et 20 parties pour 100 parties de polyéthylène linéaire basse densité.

Selon un mode d'exécution du procédé de l'invention, on introduit du polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse, ainsi que 0,1 à 10 parties d'un polyéther, par 100 parties de LLDPE.

L'extrudeuse est munie d'un système de chauffage qui donne un profil de température entre l'entrée et la filière s'échelonnant notamment de 105 - 110 - 120 à 125°C.

On ajoute également dans l'extrudeuse, de 0 à 2 parties pour 100 parties de polyéthylène, d'un agent réticulant, et de 2,5 à 25 parties pour 100 parties de polyéthylène d'un agent gonflant.

A titre d'exemples d'agent réticulant, on peut notamment utiliser les peroxydes dont le temps de demi-vie à 120 °C est compris entre 20 heures et 20 minutes. Comme exemples typiques de tels peroxydes, on peut citer le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-tert-butyle, le perbenzoate de tert-butyle, le peracétate de tert-buteyle et le di-tert-butyle peroxy-3,3,5-triméthylcyclohexane.

A titre d'exemples d'agent gonflant, on peut notamment citer le para-toluène sulfonylhydrazide, l'azodicarbonamide, et l'oxy bis(benzène sulfonylhydrazide), le aminopentaméthyltétramine, utilisé seul ou en présence d'activateurs ou d'agents de coréticulation.

L'extrusion peut s'effectuer aussi bien sur un système monovis que double vis.

On peut également ajouter lors de l'extrusion, des agents ignifugeants à raison de 10 à 15 parties pour 100 parties de polyéthylène, ainsi que des pigments à raison de 0,05 à 1,5 parties pour 100 parties de polyéthylène.

Bien que l'on puisse extruder un mélange comprenant du polyéthylène linéaire basse densité ayant les propriétés requises, les agents thermosensibles et les additifs usuels, la Demanderesse a trouvé qu'il était possible d'extruder dans les conditions préconisées des mélanges comprenant de 70 à 100% en poids de polyéthylène linéaire basse densité de l'invention, de 0 à 30% en poids d'un polymère choisi parmi les polyéthylènes basse densité ayant une densité comprise entre 0,915 et 0,930, de préférence entre 0,917 et 0,923 et un indice d'écoulement compris entre 3 et 5 g/10 min. et les copolymères éthylène-acétate de vinyle, éthylène-propylènediène (EPDM) et éthylène propylène (EPM).

A la sortie de l'extrudeuse, on enroule les feuilles de composition homogène, et on les refroidit avant de les transférer à la ligne d'expansion.

Les rouleaux de feuilles de polyéthylène linéaire basse densité contenant les agents gonflants et réticulants ainsi que d'autres additifs comme des colorants, sont transférés en tête de la ligne d'expansion. On déroule la feuille à plat et on l'introduit dans un four chauffé à une température d'environ 140 à 260°C et de préférence à une température s'échelonnant entre 190 et 240°C et en tout état de cause à une température suffisante pour décomposer les agents gonflants et les agents de réticulation.

L'expansion et la réticulation de la mousse se réalisent et on suture du four une feuille de mousse réticulée ou non selon la présence ou non d'un agent de réticulation.

- 8 -

De plus, on a constaté qu'avec le polyéthylène linéaire basse densité et le polyéther de l'invention, on obtenait une mousse qui avait des dimensions de cellules inférieures à environ 0,4 mm, alors qu'avec d'autres polyéthylènes non additivés de polyéther, ces dimensions ne descendent jamais en dessous de environ 0,5 à 0,7 mm.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer le procédé de l'invention.

Exemple 1

On a introduit dans une extrudeuse 70 parties en poids d'un polyéthylène linéaire basse densité ayant une densité de 0,918 et un indice d'écoulement de 2 g/10 min., et 30 parties d'un polyéthylène basse densité, ayant une densité de 0,923 et un indice d'écoulement de 4 g/10 min.

On ajoute simultanément dans l'extrudeuse 0,5 parties en poids d'un polyéthylène glycol de poids moléculaire 3500 et ayant un point de solidification compris entre 54 et 58 °C, ainsi que 15 parties en poids d'azodicarbonamide et 0,9 parties en poids de peroxyde de dicumyle.

On extrude ce mélange selon le profil de températures suivant : 105 °C (entrée) - 115°C - 120 °C - 125 °C (filière). L'extrusion s'est parfaitement déroulée.

On a ainsi obtenu une feuille d'une épaisseur de 2,64 mm et de 0,735 m de largeur. Cette feuille a été ensuite introduite dans un four pour y réaliser l'expansion et la réticulation du polyéthylène. La température à l'entrée était de 190 °C et la température à la sortie était de 242 °C. La vitesse d'enroulement était de 10 m/min.

On a ainsi obtenu une mousse d'une masse volumique de 37 Kg/m³ et dont la taille des cellules était de 0,16 mm.

A titre de comparaison, on a essayé d'extruder le même mélange mais qui ne contenait pas de polyéthylène glycol. On n'a pas pu travailler à température aussi basse. On a dû extruder à 145 °C et on a observé un colmatage de la filière après 5 minutes de fonctionnement.

Exemple 2

On a répété la procédure décrite dans l'exemple 1, mais avec divers types de polyéthylènes glycol, eux-mêmes utilisés à différentes concentrations.

On a indiqué dans le Tableau 1 les informations relatives aux polyéthylènes glycol utilisés, ainsi que la taille des cellules de la mousse obtenue.

Tableau 1

Essai	Poids Moléculaire du Polyéthylène	Quantité (parties en poids)	Taille cellules (en mm)
2 A	4 000	1	0,30
2 B	4 000	3	0,32
2 C	8 000	0,5	0,19
2 D	8 000	1	0,13
2 E	20 000	0,5	0,40
2 F	30 000	0,5	0,50

- 11 -

Exemple 3

On a introduit dans une extrudeuse 100 partie en poids d'un polyéthylène linéaire basse densité ayant une densité de 0,918 et un indice d'écoulement de 2 g/10 min.,

On ajoute simultanément dans l'extrudeuse 1 partie en poids d'un polypropylène glycol de poids moléculaire 5 000, ainsi que 4,6 parties en poids d'azodicarbonamide et 0,9 parties en poids de peroxyde de dicumyle.

On extrude ce mélange selon le profil de températures suivant : 105 °C (entrée) - 115 °C - 120 °C - 125 °C (filière). L'extrusion s'est parfaitement déroulée.

On a ainsi obtenu une feuille d'une épaisseur de 1,72 mm et de 0,735 m de largeur.

Cette feuille a été ensuite introduite dans un four pour y réaliser l'expansion et la réticulation du polyéthylène. La température à l'entrée était de 190 °C et la température à la sortie était de 242 °C. La vitesse d'enroulement était de 3 m/min.

On a ainsi obtenu une mousse d'une épaisseur de 3,75 mm, d'une masse volumique de 123 Kg/m³ et dont la taille des cellules était de 0,3 mm.

Cette mousse avait comme propriétés :

Traction à la rupture :

sens perpendiculaire : 157 N/cm², allongement 230 %

sens parallèle : 146 N/cm², allongement 225 %

Test de déchirure :

sens perpendiculaire : 192 N/cm

sens parallèle : 174 N/cm

Compression à 40 % : 8,75 N/cm²

Revendications

- 1) Procédé pour produire des mousses de polyéthylène réticulé ou non, en deux étapes comprenant l'extrusion d'une composition contenant le polyéthylène et les additifs thermosensibles pour former une feuille dans un four à température élevée afin de permettre l'expansion et la réticulation du polyéthylène, caractérisé en ce que, lors de la première étape,
- on introduit dans une extrudeuse un polyéthylène linéaire basse densité et de 0,1 à 10 parties d'un polyéther pour 100 parties de polyéthylène;
 - on introduit simultanément dans l'extrudeuse, de manière à le mélanger intimement avec la composition de polyéthylène qui y circule, 2,5 à 25 parties d'agent gonflant et 0 à 2 parties d'agent réticulant, (calculé pour 100 parties de polyéthylène);
 - on chauffe ce mélange de polyéthylène et de polyéther à une température suffisante pour le ramollir, sans pour autant dépasser 135 °C;
 - on extrude une feuille de composition homogène à une température qui ne dépasse pas 135 °C;
 - on enroule la feuille ainsi obtenue pour la transférer; et lors de la seconde étape,
 - on déroule la feuille obtenue à la première étape, et on la fait passer dans un four selon un profil de températures s'échelonnant entre 140 et 260 °C;
 - on réalise dans le four l'expansion et la réticulation de la feuille de polyéthylène traité;
 - on récupère à la sortie du four la feuille de mousse de polyéthylène réticulé ou non ayant des cellules d'une dimension moyenne inférieure à 0,4 mm.

- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que

- 13 -

l'on utilise un polyéther choisi parmi le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol et le polyoxyméthylène.

- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 5.000 et 30.000, de préférence entre 7.000 et 12.500, à raison de 0,1 à 5 parties pour 100 parties de polyéthylène.
- 4) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise un polypropylène glycol de poids moléculaire compris entre 2.000 et 10.000, à raison 0,1 à 3 parties pour 100 parties de polyéthylène.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajoute au mélange de polyéthylène linéaire basse densité, et d'additifs thermosensibles, un polyisobutène de poids moléculaire compris entre 500 et 5.000 à raison de 5 à 20 parties pour 100 parties de polyéthylène linéaire basse densité.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise un polyéthylène linéaire basse densité ayant une densité comprise entre 0,910 et 0,930 et un indice d'écoulement compris entre 1 et 5 g/10 min.
- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange de polyéthylène comprenant de 70 à 100 % en poids d'un polyéthylène linéaire basse densité ayant une densité comprise entre 0,910 et 0,930 et un indice d'écoulement compris entre 1 et 5 g/min., et de 0 à 30 % en poids

d'un polyéthylène choisi parmi les polyéthylènes basse densité ayant une densité comprise entre 0,915 et 0,930 et un indice d'écoulement compris entre 3 et 5 g/10 min., les copolymères éthylène-acétate de vinyle, éthylène-propylène-diène (EPDM) et éthylène-propylène (EPM).

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que lors de l'extrusion, on ajoute un agent ignifugeant et des pigments à raison de 10 à 15 parties et de 0,05 à 1,5 parties respectivement, pour 100 parties de polyéthylène.

9) Mousse de polyéthylène réticulé ou non obtenue selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.



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

BE 8700808

BO 598

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 138 265 (AGIP PETROLI) * Résumé; revendications 1,2,6,10; page 11, ligne 12 *	1-5	B 29 C 67/22
A	WO-A-8 001 889 (DOW CHEMICAL) * Revendication 1; page 7, lignes 1-6; page 6, lignes 10-25 *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 74 (M-203)[1219], 26 mars 1983; & JP-A-58 1531 (DAINICHI NIPPON DENSEN K.K.) 06-01-1983	1-5	
X	DE-A-2 719 905 (BASF) * Page 4, lignes 21-37; page 5, lignes 1-14; revendications 1-3 *	1-5	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 77 (M-464)[2134], 26 mars 1986; & JP-A-60 220 725 (NIPPON STYREN PAPER K.K.) 05-11-1985	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			B 29 C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
03-11-1989		WEINBERG J.J.M.	
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.**

BE 8700808
B0 598

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 14/11/89
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0138265	24-04-85	AU-A- 3416484	18-04-85
		CA-A- 1224614	28-07-87
		JP-A- 60097833	31-05-85
		US-A- 4559190	17-12-85
WO-A- 8001889	18-09-80	EP-A,B 0025063	18-03-81
		JP-A- 55125128	26-09-80
		US-A- 4370378	25-01-83
DE-A- 2719905	16-11-78	Aucun	