

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 82 16937**

---

⑮ Procédé de préparation de mousses de résines de polyéthylène réticulées.

⑯ Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 08 J 9/16; C 08 F 210/02; C 08 J 3/24.

⑰ Date de dépôt..... 8 octobre 1982.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée : JP, 8 octobre 1981, n° 160 720/81.

㉒ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 15-4-1983.

---

㉓ Déposant : Société dite : SEKISUI KASEIHIN KOGYO KABUSHIKI KAISHA. — JP.

㉔ Invention de : Mikio Fukumura, Hideo Shibata, Shuhei Doi, Tsutomu Isaka et Takayuki Inoue.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des mousses de résines de polyéthylène réticulées. Elle concerne plus précisément la préparation de mousses de résines de polyéthylène réticulées dans lesquelles la réticulation est  
5 accomplie par contact des groupes silyle hydrolysables existant sur les chaînes latérales de la résine de polyéthylène constituante de la mousse, avec l'eau.

On a déjà décrit un grand nombre de procédés de préparation de mousses de polyéthylène réticulées. Dans l'un de ces  
10 procédés, on soumet un mélange d'une résine de polyéthylène et d'un agent gonflant à exposition à des radiations ionisantes qui provoquent la réaction de réticulation puis on chauffe le mélange sous pression normale, ce qui provoque l'expansion. Dans un autre type de procédé, on chauffe un mélange d'une résine de polyéthylène,  
15 d'un peroxyde organique et d'un agent gonflant du type qui se décompose à la chaleur à une température inférieure à la température de décomposition de l'agent gonflant mais supérieure à la température de décomposition du peroxyde organique, de sorte que la réaction de réticulation se produit, puis on chauffe le mélange sous pression  
20 normale à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent gonflant, ce qui provoque l'expansion.

Ces procédés connus sont utilisés pour la production industrielle de mousses de résines de polyéthylène réticulées mais ils ne donnent pas nécessairement entière satisfaction et présentent  
25 encore certains inconvénients auxquels il faut remédier. En effet, le procédé par irradiation a les inconvénients suivants : il nécessite un appareillage spécial coûteux; les radiations ne pénètrent pas profondément à l'intérieur des feuilles épaisses et des moulages à parois épaisses, et par conséquent la réticulation n'est pas  
30 uniforme. Le procédé dans lequel on réticule à l'aide d'un peroxyde présente l'inconvénient suivant : lorsqu'on incorpore un peroxyde dans une résine de polyéthylène et qu'on malaxe à chaud, la réaction de réticulation a tendance à se produire prématurément et il est alors difficile d'obtenir des feuilles de mousse d'épaisseur uniforme.

35 En plus des procédés de réticulation exploitant des radiations ou des peroxydes organiques, il existe un procédé dans

lequel on rend la résine de polyéthylène qui constitue la mousse réticulable en introduisant des chaînes latérales silyle hydrolysables et en provoquant la réticulation par hydrolyse des groupes silyle. En d'autres termes, on copolymérise une résine de polyéthylène avec  
5 un silane à insaturation éthylénique par copolymérisation statistique ou copolymérisation greffée. On ajoute ensuite à la résine de polyéthylène copolymérisée un mélange d'un agent gonflant du type qui se décompose à la chaleur et d'un catalyseur de réticulation. On transforme la composition de résine obtenue en une feuille ou en un  
10 autre produit moulé et on met les produits moulés en contact avec l'eau pour provoquer la réaction de réticulation. Ensuite, pour provoquer l'expansion, on chauffe les produits moulés sous pression normale à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent gonflant.

15 Toutefois, ce procédé, comme ceux mentionnés ci-dessus, présente également des inconvénients : l'opération de préparation d'articles moulés (par exemple de feuilles) gonflables et l'opération de gonflement sont effectuées séparément et la réticulation ne peut pas être effectuée à température suffisamment élevée.

20 Un problème rencontré couramment avec les procédés connus et mentionnés ci-dessus réside en ce que le produit en mousse obtenu a tendance à se rétracter considérablement lorsqu'il est exposé à des températures élevées pendant des durées prolongées. Il s'agit là de ce qu'on appelle un "effet de mémoire" qui se produit  
25 lorsque la dilatation est effectuée après la réticulation.

On connaît un procédé de préparation de mousses (par exemple de feuilles de mousses) dans lequel on procède au moulage et à l'expansion dans une seule opération. Selon ce procédé, on mélange une résine thermoplastique avec un agent gonflant et on  
30 extrude le mélange dans une zone à basse pression dans laquelle l'extrudat peut gonfler puis on réticule la mousse obtenue par les moyens décrits ci-dessus. Ce procédé ne pose pas le problème de l'effet de mémoire.

Toutefois, il présente encore un inconvénient : en  
35 production industrielle, on mélange dans une extrudeuse une résine de polyéthylène portant des groupes silyle, un agent gonflant et un

catalyseur de condensation en silanol et on laisse l'extrudat gonfler à la sortie de l'extrudeuse. On met ensuite l'extrudat gonflé en contact avec l'eau pour provoquer la réticulation. Du fait que le contact et l'absorption d'eau demandent beaucoup de

5 temps, la réticulation dure également très longtemps. On a tenté de diminuer la durée de réticulation en introduisant de l'eau dans l'extrudeuse mais cet essai n'a pas donné satisfaction parce que la réticulation se produit dans l'extrudeuse ou la filière d'extrusion et la résine réticulée subit un fort cisaillement qui brise

10 mécaniquement les molécules et produit de la chaleur. L'introduction d'eau est particulièrement indésirable lorsqu'on veut obtenir des produits à haut degré de réticulation ou à haut degré de gonflement. Cet effet indésirable peut même se produire lorsqu'on n'introduit pas intentionnellement de l'eau dans l'extrudeuse. En effet, l'humidité pénètre inévitablement dans l'extrudeuse, par exemple sous

15 forme d'humidité adhérent sur la résine, et elle provoque la réaction de réticulation, de sorte qu'on ne peut pas parvenir à une extrusion stable. La présence d'humidité sur les granulés de résine peut constituer un obstacle à la production de mousse de qualité uniforme.

20 Le procédé en question présente un autre inconvénient : la mousse extrudée a tendance à se rétracter et ne récupère pas facilement lorsqu'on la soumet à vieillissement dans de l'air chaud. L'humidité contenue dans l'air provoque au cours du vieillissement une réticulation complémentaire qui a un effet défavorable sur la

25 récupération au vieillissement. Une récupération incomplète conduit à un degré insuffisant de gonflement. La raison en est probablement que la réticulation diminue la perméabilité au gaz des parois des alvéoles de la mousse ou une fixation de la forme des parois des alvéoles.

30 La demanderesse a trouvé un procédé qui remédie aux inconvénients décrits ci-dessus.

L'invention concerne en conséquence un procédé de préparation de mousses de résines de polyéthylène réticulées dans lequel on mélange une résine de polyoléfine et un agent gonflant

35 sous pression, la résine de polyoléfine contenant un polymère d'éthylène réticulable qui porte sur ses chaînes latérales des

groupes silyle provoquant la réticulation au contact avec l'eau, on extrude le mélange dans une zone à basse pression dans laquelle on laisse l'extrudat gonfler et on met l'extrudat gonflé en contact avec un catalyseur de condensation en silanol, de sorte que, à l'exposition à l'air humide, l'extrudat gonflé réticule.

Dans une variante du procédé selon l'invention pour préparer des mousses de résines de polyéthylène réticulées, on mélange la résine de polyoléfine avec un agent gonflant et un agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy ou un amide.

Le procédé selon l'invention possède les avantages suivants : (1) il permet de produire des mousses de qualité uniforme; (2) il améliore la vitesse de réticulation et l'efficacité de réticulation; et (3) il permet d'effectuer la réticulation lorsque la mousse a repris totalement ses dimensions initiales parce que le moment de la réticulation peut être choisi à volonté. De plus, si l'on ajoute un agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy ou un amide, on peut écourter considérablement la durée de chauffage et de vieillissement, ce qui présente des avantages économiques.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un graphique qui représente la variation de la teneur en gel d'une mousse gonflée au cours du temps de vieillissement; et
- la figure 2 est un graphique semi-logarithmique représentant la variation de l'épaisseur des feuilles de mousses dans le temps après expansion à l'extrusion.

Conformément à l'invention, on ajoute le catalyseur de condensation en silanol qui sert à la réticulation après l'expansion à l'extrusion, de sorte que l'extrusion et l'expansion peuvent se produire de manière stable sans réactions secondaires indésirables. En d'autres termes, il est possible de supprimer la réticulation prématurée provoquée par une entrée d'humidité inévitable. En outre, et conformément à l'invention, on peut réduire au minimum des effets défavorables, par exemple une diminution de l'efficacité de réticulation et une réticulation prématurée dans l'extrudeuse, ces inconvé-

nients se rencontrant avec certains agents gonflants, agents anti-statiques et résines modifiantes contenant des groupes hydroxy qui réagissent avec les groupes silyle.

L'agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy  
5 ou l'amide qu'on utilise dans le procédé selon l'invention a pour effet d'empêcher une rétraction de la mousse qui, sinon, se produirait immédiatement après l'expansion à l'extrusion, et de permettre à la mousse de reprendre rapidement ses dimensions initiales. Cet effet est marqué dans le cas d'une mousse souple, par exemple en poly-  
10 éthylène fortement expansé, et dans le cas où l'on utilise un ester partiel d'acide gras et de polyol ou un amide d'acide gras. En outre, l'agent tensio-actif ou l'amide accroît l'affinité pour l'eau du catalyseur de réticulation qu'on met en contact avec la surface de la mousse, et provoque l'infiltration du catalyseur de réticulation  
15 dans la gangue résineuse de la mousse, accroissant ainsi la vitesse de réticulation. En outre, l'agent tensio-actif ou l'amide apporte un effet antistatique.

La résine de polyéthylène utilisée dans le procédé selon l'invention contient au moins un polymère d'éthylène silylé et  
20 un agent gonflant et, si c'est nécessaire, un agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy ou un amide. Elle peut contenir d'autres additifs, tels que des agents gonflants auxiliaires et un agent de nucléation.

Le polymère d'éthylène silylé ou "polymère d'éthylène  
25 réticulable portant sur ses chaînes latérales les groupes silyle qui provoquent la réticulation au contact avec l'eau" est un copolymère statistique de l'éthylène et d'un silane insaturé ou un copolymère greffé d'un polymère d'éthylène et d'un silane insaturé.

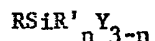
Tenu compte des caractéristiques de la réaction de  
30 copolymérisation et du fait que la quantité de silane insaturé est très inférieure à la quantité d'éthylène (dans le copolymère statistique) ou du polymère d'éthylène (dans le copolymère greffé), on ne sait pas exactement si chaque molécule polymère du copolymère porte les groupes silyle. Même si on le savait, cela ne serait d'aucune  
35 utilité. Le polymère d'éthylène silylé qu'on utilise dans le procédé selon l'invention est un produit polymère qu'on obtient par copoly-

mérisation statistique ou copolymérisation greffée en utilisant comme comonomère un silane insaturé.

On préfère les copolymères statistiques parce qu'ils ont peu d'odeur, permettent une liaison par fusion après réticulation et sont réticulables efficacement et rapidement.

L'expression "polymère d'éthylène" telle qu'elle est utilisée dans la présente demande désigne un homopolymère de l'éthylène, un copolymère de l'éthylène ou un mélange de tels polymères. Dans un copolymère d'éthylène, le comonomère peut consister par exemple en une  $\alpha$ -oléfine autre que l'éthylène, par exemple le propylène, l'hexène-1, le 4-méthyl-pentène, l'acétate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs sels, leurs esters, et le chlorure de vinyle.

Les silanes insaturés qu'on doit introduire dans le polymère d'éthylène dont il a été question ci-dessus répondent à la formule :



dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné ou hydrocarbonoxy à insaturation éthylénique; R' représente un groupe hydrocarboné aliphatique saturé; Y représente un groupe organique hydrolysable et n est égal à 0, 1 ou 2; les groupes représentés par les divers symboles Y peuvent être identiques ou différents.

Comme exemples pratiques des silanes insaturés, on citera ceux pour lesquels R représente un groupe vinyle, allyle, propényle, butényle, cyclohexényle et  $\gamma$ -méthacryloxypropyle; Y représente un groupe méthoxy, éthoxy, formyloxy, acétoxy, propionoxy, alkyle et arylamino; et R' représente un groupe méthyle, éthyle, propyle, décyle et phényle.

On apprécie tout particulièrement les silanes insaturés qui répondent à la formule :



dans laquelle A représente un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_8$ , de préférence en  $C_1-C_4$ .

Les composés les plus appréciés sont le vinyltriméthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane et le vinyltriacétoxysilane.

On peut préparer d'une manière quelconque le copolymère statistique ou copolymère greffé d'éthylène (et d'un comonomère lorsque c'est nécessaire) et d'un silane insaturé tel que mentionné ci-dessus. Pour la préparation du copolymère statistique, on pourra se reporter à la demande de brevet japonais publiée sous le n° 9611/1980 et pour la préparation du copolymère greffé à la demande de brevet japonais publiée sous le n° 1711/1973.

10 Le copolymère d'éthylène silylé, statistique ou greffé, doit contenir les motifs de silane insaturé en quantité de 0,01 à 15%, de préférence de 0,05 à 5% et mieux encore de 0,1 à 2% en poids. La teneur en silane insaturé doit être choisie de manière que la "teneur en gel" (définie ci-après) soit de 5 à 95% dans la  
15 mousse finale.

Le polymère d'éthylène silylé utilisé dans le procédé selon l'invention doit avoir une vitesse d'écoulement à l'état fondu (melt flow rate, MFR) inférieure à 10 g/10 min, et de préférence à 5 g/10 min.

20 La résine de polyoléfine contenant un polymère d'éthylène silylé est un mélange d'un polymère d'éthylène silylé et d'autres polymères de l'éthylène. Ces "autres polymères d'éthylène" se définissent de la même manière que le "polymère d'éthylène" décrit ci-dessus, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un homopolymère de l'éthylène,  
25 d'un copolymère de l'éthylène ou d'un mélange de tels polymères. Les comonomères de ces copolymères sont ceux mentionnés ci-dessus.

Un exemple typique de "polymère d'éthylène" (qui constitue également un exemple typique du polymère de squelette dans le cas où le polymère d'éthylène silylé est un copolymère  
30 greffé) consiste en le polyéthylène basse ou haute densité.

Il n'est pas toujours nécessaire que la résine de polyoléfine soit constituée uniquement du polymère d'éthylène décrit ci-dessus. Ainsi, la résine de polyoléfine peut consister en un mélange d'un polymère d'éthylène et d'une résine thermoplastique et  
35 d'un caoutchouc, par exemple de polypropylène, de polystyrène, de chlorure de polyvinyle, de polyméthacrylate de méthyle, d'un caout-

chouc d'éthylène-propylène, de caoutchouc Butyl et d'un caoutchouc de styrène-butadiène. Le mélange doit contenir plus de 50% en poids de motifs d'éthylène.

Le polymère d'éthylène doit avoir une MFR inférieure 5 à 10 g/10 min et de préférence à 5 g/10 min.

L'agent gonflant utilisé dans le procédé selon l'invention consiste en un agent gonflant volatil ou en un gaz comprimé. Parmi les premiers, on citera le propane, le butane, le pentane, le chlorure de méthyle, le trichloromonofluorométhane, le 10 dichlorodifluorométhane et le 1,2-dichlorotétrafluoréthylène et parmi les derniers on citera les agents gonflants physiques comme l'oxyde de carbone et l'azote qui conviennent pour provoquer un gonflement de plus de 10 fois. En outre, on peut utiliser dans l'invention des agents gonflants du type à décomposition chimique, par exemple 15 l'azodicarbonamide, la dinitrosopentaméthylènetétramine, la p,p'-oxybisbenzènesulfonylhydrazine et le N,N'-diméthyl-N,N'-dinitrosotéréphtalamide.

Le groupe hydroxy contenu dans l'agent tensio-actif selon l'invention est un groupe hydroxy alcoolique. Par conséquent, 20 les agents tensio-actifs qui conviennent sont entre autres des esters partiels de polyols et d'acides gras. Parmi les polyols, on citera l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitanne et les composés analogues. Parmi les acides gras, on citera des acides mono- ou dicarboxyliques saturés ou insaturés en 25 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>; on préfère les acides monocarboxyliques. Comme exemples typiques d'esters partiels, on citera la monolaurine (monoester laurique du glycérol), la dilaurine, un mélange de monolaurine et de dilaurine, la monopalmitine, la dipalmitine, un mélange de mono- palmitine et de dipalmitine, la monostéarine, la distéarine, un 30 mélange de monostéarine et de distéarine, la mono-oléine, la dioléine, un mélange de mono-oléine et de dioléine, le mono-, le di- et le tripalmitate du sorbitanne, le mono-, le di- et le tristéarate du sorbitanne et les esters analogues.

Comme autres exemples d'agents tensio-actifs, on 35 citera les produits d'addition d'oxydes d'alkylène inférieur (par exemple l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène) sur l'eau, des

alcools, des acides carboxyliques, des amines ou des amides. On citera par exemple les adducts de l'oxyde d'éthylène sur le polyéthylèneglycol, les monoalcools en  $C_{10}$ - $C_{20}$ , les acides monocarboxyliques et leurs amides ou des amines, par exemple l'alcool stéarylique  
5 polyoxyéthyléné, le monostéarate de polyéthylèneglycol, etc. Parmi ces composés, on préfère les adducts de l'oxyde d'éthylène sur l'eau, des alcools et des acides carboxyliques.

En d'autres termes, on utilise de préférence dans l'invention des agents tensio-actifs appartenant à la classe des  
10 agents tensio-actifs non ioniques.

Parmi les amides qu'on peut utiliser dans l'invention, on citera des amides primaires, secondaires et tertiaires dans lesquels le groupe hydrocarboné de l'acide correspondant est un groupe hydrocarboné insaturé en  $C_6$ - $C_{22}$  et le ou les groupes hydrocarbonés  
15 substituants du ou des groupes amide sont des groupes hydrocarbonés saturés en  $C_1$ - $C_{22}$ . On citera, par exemple, l'amide stéarique, le distéaramide, le tristéaramide, le lauramide, le dilauramide, le trilauramide, le N-méthylstéaramide, le N,N-diméthylstéaramide, le N-éthylstéaramide, le N,N'-diéthylstéaramide, le palmitamide, le  
20 myristamide, l'oxystéaramide, etc.; on préfère le stéaramide, le palmitamide et le lauramide. Les amides peuvent être utilisés isolément ou en mélange entre eux.

L'agent tensio-actif ou l'amide est utilisé en quantité de 0,1 à 10 parties en poids, de préférence de 0,5 à 10  
25 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine de polyoléfine, y compris le polymère d'éthylène silylé.

Le catalyseur de condensation en silanol doit de préférence être utilisé sous forme de suspension aqueuse ou de solution dans un solvant approprié, mais on peut également utiliser un  
30 catalyseur liquide tel quel.

Il existe de nombreux composés qui exercent la fonction de catalyseur de condensation en silanol. On peut tous les utiliser dans le procédé selon l'invention. On citera des carboxylates comme le diacétate de dibutyl-étain, le dilaurate de dibutyl-  
35 étain, le dilaurate de dioctyl-étain, l'acétate stanneux, le capry-

late stanneux, le naphténate de plomb, le caprylate de zinc, le stéarate de zinc, un chélate de titane et le naphténate de cobalt; des composés organométalliques comme les titanates d'alkyle et les zirconates d'alkyle; des bases organiques comme la butylamine, 5 l'hexylamine et la pyridine; des acides organiques comme l'acide acétique, l'acide oléique, l'acide phtalique et l'acide toluène-sulfonique; et des acides minéraux comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. On préfère les carboxylates.

La quantité réelle de catalyseur de condensation en 10 silanol doit être déterminée en référence aux exemples qu'on trouvera ci-après.

En plus des composants décrits ci-dessus, la composition peut contenir d'autres produits auxiliaires.

L'un de ces produits auxiliaires consiste en un 15 produit gonflant auxiliaire qui améliore l'opération de gonflement ou les propriétés de la mousse lorsqu'on mélange et on extrude la composition gonflable dans une zone à basse pression dans laquelle l'extrudat peut gonfler. On les désigne en général sous le nom de "agents de nucléation". On citera par exemple le talc, le silicate 20 de calcium fin, le stéarate d'aluminium, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, et une petite quantité d'un agent gonflant minéral ou organique du type à décomposition (comme l'azodicarbonamide et le bicarbonate de sodium).

Parmi les autres produits auxiliaires, on citera 25 des pigments, des agents lubrifiants, des agents régulateurs de la structure cellulaire, des agents antistatiques, des antioxydants et des matières de charge minérales.

La composition selon l'invention est préparée par mélange sous pression et le mélange est extrudé dans une zone à 30 basse pression dans laquelle on obtient un extrudat gonflé (et qui pratiquement n'est pas réticulé).

Le mélange d'une résine thermoplastique gonflable sous pression et à chaud et l'extrusion du mélange dans une zone à basse pression sont connus. Ainsi, les opérations de mélange et

d'extrusion peuvent être effectuées dans un appareillage quelconque. Les opérations peuvent être considérées comme satisfaisantes si la composition soumise à extrusion est une composition uniforme contenant les composants décrits ci-dessus juste avant la filière d'extrusion. Par conséquent, l'agent gonflant peut être introduit dans le fût d'extrudeuse ou introduit auparavant dans le polymère d'éthylène par incorporation ou imprégnation.

Lorsque l'extrudat sort de la filière d'extrusion et retrouve la pression normale, il commence immédiatement à gonfler. La mousse obtenue a une section semblable à celle de la filière. L'extrudat sortant de la filière d'extrusion peut être mis sous la forme voulue à l'aide d'une seconde filière alors que l'extrudat est en cours de gonflement ou alors qu'il se trouve encore à l'état fondu.

L'extrudat gonflé obtenu dans ces conditions peut être envoyé immédiatement à l'opération subséquente de réticulation dans laquelle il est traité par un catalyseur de condensation en silanol ou imprégné par un tel catalyseur. Toutefois, il est préférable de respecter un vieillissement permettant une récupération des dimensions parce qu'il peut se produire une légère rétraction immédiatement après l'extrusion. Un tel vieillissement peut être effectué à température ambiante mais on préfère vieillir à chaud, à une température appropriée.

La mousse extrudée est pratiquement non réticulée, à l'exception d'une légère réticulation qui a pu se produire à la suite de l'introduction inévitable d'une petite quantité d'humidité dans la composition.

L'extrudat gonflé obtenu comme décrit ci-dessus est mis en contact avec un catalyseur de condensation en silanol permettant la réticulation par l'eau. Pratiquement, on revêt l'extrudat gonflé d'une solution ou dispersion aqueuse d'un catalyseur de condensation en silanol ou on le plonge dans une telle solution ou dispersion. Pour un copolymère statistique, on préfère l'application par revêtement.

L'eau peut consister en eau pure ou contenir un composé organique ou minéral hydrosoluble. En outre, l'eau peut

être à l'état liquide ou à l'état de vapeur. En outre, l'humidité de l'air provoque la réticulation. La réaction de réticulation est favorisée par un chauffage dans l'opération de vieillissement.

La mousse obtenue par le procédé selon l'invention  
 5 a un volume qui représente 2 à 60 fois le volume non gonflé, un diamètre moyen d'alvéole supérieur à 0,3 mm et une teneur en gel de 5 à 95%. Ces propriétés physiques varient selon la teneur en le silane à insaturation éthylénique, le type et la quantité de l'agent gonflant, les valeurs de MFR de la résine de polyoléfine et du poly-  
 10 mère d'éthylène silylé et d'autres conditions.

Ces valeurs physiques sont déterminées par les méthodes expérimentales suivantes :

1. Augmentation de volume par gonflement.

On détermine l'inverse de la densité apparente  
 15 après gonflement selon norme japonaise JIS-K6767.

2. Teneur en gel.

On chauffe un échantillon dans le toluène (100 ml pour 1 g d'échantillon) à la température de reflux du toluène dans un ballon équipé d'un condenseur à reflux de Liebig. Après 10 h de  
 20 chauffage, on filtre le contenu du ballon sur une toile en acier inoxydable à ouverture de maille de 177 µ de côté. On sèche la résine restant non dissoute sur la toile et on la pèse. La teneur en gel est le rapport du poids de la résine non dissoute au poids de l'échan-  
 tillon.

25 3. Diamètre moyen d'alvéole.

1. Eprouvette : un échantillon découpé dans un échan-  
 tillon de mousse à l'aide d'un outil bien effilé.

2. Appareillage : un microscope grossissant de 10 à  
 100 fois avec une platine mobile graduée.

30 3. Mode opératoire : lire la distance de glissement sur laquelle on déplace l'échantillon de mousse en comptant 20 alvéoles le long d'une ligne tirée sur la surface de coupe parallèlement à la direction longitudinale ou latérale ou de l'épaisseur.

$$4. \text{ Calcul : } D = \frac{L}{N} .$$

35  $D =$  diamètre moyen d'alvéole (mm/alvéole)

$L =$  distance de glissement (mm)

$N =$  nombre de cellules (20)

## 4. MFR : selon norme japonaise JIS-K6770 (1971).

Conformément à l'invention, la mousse peut être obtenue sous une forme quelconque, mais elle est plus couramment obtenue sous la forme de feuille.

5 La mousse à l'état de feuille peut être utilisée comme matière isolante de la chaleur, matière de capitonnage et pour d'autres applications après transformation secondaire en la forme voulue. La feuille de mousse obtenue par le procédé selon l'invention peut subir un formage par emboutissage. En raison de sa  
10 bonne résistance à la chaleur, elle possède une bonne stabilité dimensionnelle lorsqu'on la chauffe, les alvéoles ne collent pas entre elles par fusion, la thermoformabilité est bonne et la résistance à la traction et l'allongement restent suffisants au cours du thermoformage. Ces propriétés caractéristiques peuvent être attri-  
15 buées à la combinaison du polymère d'éthylène silylé qui forme le squelette réticulé et du polymère d'éthylène, composant facultatif, qui constitue la gangue de la mousse.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications  
20 de parties et de pourcentages s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

	Polymère d'éthylène silylé	30 parties
25	(contenant 1,2% de motifs de silane; polyéthylène basse densité greffé par vinyltriméthoxysilane, produit du commerce de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,922)	
30	Polymère d'éthylène	70 parties
	(polyéthylène basse densité, produit du commerce de marque HE-30 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)	
35	Talc (agent de nucléation)	1,0 partie

On fait passer la composition ci-dessus dans une extrudeuse au diamètre de cylindre de 90 mm, rapport L/D = 35. On introduit dans le cylindre d'extrudeuse du butane en tant qu'agent gonflant à raison de 16 parties.

- 5 L'extrudeuse est équipée d'une filière annulaire à fente annulaire de 0,7 mm, diamètre environ 100 mm. Le mélange fondu est extrudé au travers de cette filière et gonfle ensuite librement à l'atmosphère. Le tube de mousse obtenu est ensuite découpé en direction longitudinale, ce qui donne une feuille de mousse.
- 10 Immédiatement après l'extrusion, la feuille de mousse est plongée dans une solution à 10% de dilaurate de dibutyl-étain, catalyseur de condensation, dans l'éthanol pendant 1 min; on sèche ensuite à l'air à 80°C pendant quelques minutes. Juste avant l'immersion dans la solution éthanolique, la teneur en gel est de 0%;
- 15 après séchage à l'air, elle est d'environ 25%. On soumet ensuite la feuille de mousse à un vieillissement à la chaleur et on l'expose à l'air à 60°C et 50% d'humidité relative pour provoquer la réticulation.
- 3 jours après le traitement, la feuille de mousse a une épaisseur de 3,1 mm et une largeur de 1050 mm, le gonflement
- 20 en volume est de 43 fois et le diamètre moyen d'alvéole de 0,63 mm. La feuille de mousse traitée a une teneur en gel de 32% 2 jours plus tard; de 34% 3 jours plus tard et de 36% 6 jours plus tard et elle a pratiquement entièrement récupéré ses dimensions 3 jours après le vieillissement.

## 25 EXEMPLE 2

- |    |  |            |
|----|--|------------|
|    | Polymère d'éthylène silylé   | 40 parties |
|    | (contenant 0,9% de motifs de silane; copolymère statistique de vinyltriméthoxysilane et d'éthylène, produit du commerce de marque X-176 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 1,20, densité = 0,922) |            |
| 30 | Polymère d'éthylène  | 60 parties |
|    | (polyéthylène basse densité, produit de marque HE-30 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)   |            |
| 35 | Talc (agent de nucléation)   | 1,0 partie |

On fait passer cette composition dans une extrudeuse (diamètre de cylindre 90 mm, rapport L/D = 35). On introduit dans le cylindre d'extrudeuse du butane en tant qu'agent gonflant, à raison de 16 parties.

5 On utilise une filière annulaire à fente annulaire de 0,6 mm, diamètre environ 60 mm.

La mousse obtenue à l'état de feuille comme décrit dans l'exemple 1 est revêtue au rouleau par une solution de dilaurate de dibutyl-étain à 10% dans l'éthanol puis séchée à l'air à 80°C pendant quelques minutes. Juste avant l'application du catalyseur par revêtement, la teneur en gel est de 0%; après séchage à l'air, elle est d'environ 40%. La feuille de mousse est ensuite exposée à l'air à 60°C et 50% d'humidité relative pour réticulation.

3 jours après le traitement, la feuille de mousse a une épaisseur de 2,7 mm et une largeur de 640 mm, elle a gonflé de 40 fois son volume initial et le diamètre moyen d'alvéole est de 0,69 mm. La feuille de mousse traitée a une teneur en gel de 60% 2 jours plus tard, de 63% 3 jours plus tard et de 66% 6 jours plus tard et elle a entièrement récupéré ses dimensions 3 jours après le vieillissement.

### EXEMPLE 3

	Polymère d'éthylène silylé	30 parties
25	(contenant 1,2% de motifs de silane; polyéthylène basse densité greffé par du vinyltriméthoxysilane, produit de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,922)	
	Polymère d'éthylène	70 parties
30	(polyéthylène basse densité, produit de marque HE-30 de la Firme Mitsubishi Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)	
	Talc (agent de nucléation)	1,0 partie

On fait passer cette composition dans une extrudeuse au diamètre de cylindre de 90 mm, rapport L/D = 35. On introduit dans le cylindre d'extrudeuse à raison, respectivement, de 16 parties et 1,8 partie, du butane servant d'agent gonflant et du monoglycéride stéarique (produit du commerce TS-5 de la Firme Kao

Soap Co., Ltd., contenant au moins 90% de monoglycérade stéarique), en tant qu'agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy.

L'extrudeuse est équipée d'une filière annulaire à fente annulaire de 0,7 mm et environ 100 mm de diamètre et le mélange  
5 fondu est extrudé au travers de cette filière et gonfle ensuite librement à l'atmosphère. Le tube de mousse obtenu est découpé sur la longueur, ce qui permet d'obtenir une feuille de mousse.

On laisse cette mousse reposer à 20°C environ et 60% d'humidité relative pendant 12 h environ. On applique ensuite  
10 sur la mousse, au rouleau, une solution de catalyseur consistant en 20% de dilaurate de dibutyl-étain et 80% de toluène et on la fait passer dans une étuve de séchage à l'air à 80°C et 50% d'humidité relative avec une durée de passage de 7 s. On laisse ensuite la  
15 feuille de mousse vieillir et réticuler à 60°C et 50% d'humidité relative.

1 jour après le traitement, la feuille de mousse a une épaisseur de 3 mm et une largeur de 1080 mm et elle a gonflé 45 fois, avec un diamètre moyen d'alvéole de 0,65 mm.

La teneur en gel immédiatement après l'application  
20 et le séchage du catalyseur est de 27%; elle passe à 32% 1 jour plus tard, 35% 2 jours plus tard, 36% 3 jours plus tard et 37% 6 jours plus tard, par chauffage à 60°C et 50% d'humidité relative. Ce sont ces teneurs en gel qui sont reportées sur le graphique de la figure 1, courbe "A".

25 Juste avant l'application du catalyseur, la mousse n'a pas fortement rétracté et elle a pratiquement récupéré totalement ses dimensions 1 jour après le vieillissement.

Sur la feuille de mousse obtenue, on mesure les charges électrostatiques en appliquant une tension de 8 kV (hauteur  
30 du détecteur 20 mm) à l'aide de l'appareil Static Wolastometer de la Firme Shishido Shokai K.K. La tension de charge électrostatique est de 28 mV (moyenne des faces avant et arrière) et la décharge est de 55% (moyenne) en 30 s. Ainsi donc, on peut constater que la feuille de mousse de cet exemple a des propriétés antistatiques.

EXEMPLE COMPARATIF 1

5	Polymère d'éthylène silylé (contenant 1,2% de motifs de silane; polyéthylène basse densité greffé par du vinyltriméthoxysilane, produit de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,922)	30 parties
10	Polymère d'éthylène (polyéthylène basse densité, produit de marque HE-30 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)	70 parties
15	Mélange-maitre de polyéthylène basse densité (HE-30) (contenant 1% de dilaurate de dibutyl- étain en tant que catalyseur de condensation en silanol)	5,05 parties
	Talc (agent de nucléation)	1,0 partie

On fait passer cette composition dans l'extrudeuse de l'exemple 3 et on introduit dans le cylindre d'extrusion du butane en tant qu'agent gonflant à raison de 16 parties.

La mousse obtenue gonflée et moulée comme décrit dans l'exemple 3 a considérablement rétracté. Pour la remettre aux dimensions et favoriser la réaction de réticulation, on la fait vieillir à l'étuve à 60°C et 50% d'humidité relative. Il faut 3 à 4 jours pour que la mousse récupère totalement. La teneur en gel est de 0% immédiatement après l'expansion à l'extrusion et elle passe à 24% en 1 jour, 27% en 2 jours et 32% en 3 jours après vieillissement. Ces teneurs en gel ont été reportées sur le graphique de la figure 1, courbe "B". Il faut 5 à 6 jours pour que la teneur en gel atteigne 35%.

En d'autres termes, la feuille de mousse de cet exemple comparatif réticule plus lentement que celle de l'exemple 3. En production industrielle, une lente réticulation exige une longue période de vieillissement et conduit à une basse efficacité de réticulation.

6 jours après vieillissement, la feuille de mousse a une épaisseur de 3 mm et une largeur de 1050 mm, son gonflement est de 42 fois et le diamètre moyen d'alvéole est de 0,6 mm.

Dans l'essai des charges électrostatiques de l'exemple 3, la tension des charges électrostatiques est de 28 mV et

la diminution au bout de 30 s n'est que de 4,5%. Cela indique que la feuille de mousse de cet exemple comparatif prend facilement des charges électrostatiques.

#### EXEMPLE 4

5 On prépare une feuille de mousse comme décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant en tant que polymère d'éthylène silylé le copolymère statistique vinyltriméthoxysilane-éthylène utilisé dans l'exemple 2.

10 1 jour après le traitement, la mousse obtenue a une épaisseur de 3 mm et une largeur de 1070 mm; son gonflement est de 45 fois et le diamètre moyen d'alvéole est de 0,65 mm.

La teneur en gel immédiatement après l'application et le séchage du catalyseur est de 32%; elle passe à 47% au bout de 1 jour, 51% au bout de 2 jours, 53% au bout de 3 jours et 54% au bout 15 de 6 jours de vieillissement à 60°C et 50% d'humidité relative. Ces teneurs en gel sont reportées sur le graphique de la figure 1, courbe "C".

Juste avant l'application du catalyseur, la mousse n'est pas fortement rétractée et elle a pratiquement récupéré entiè- 20 rement ses dimensions 1 jour après vieillissement.

#### EXEMPLE COMPARATIF 2

	Polymère d'éthylène silylé	30 parties
25	(contenant 0,9% de motifs de silane; copolymère statistique vinyltriméthoxy-silane-éthylène de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 1,20, densité 0,92)	
	Polymère d'éthylène	70 parties
30	(polyéthylène basse densité, de marque HE-30 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)	
	Mélange-maître de polyéthylène basse densité (HE-30)	5,05 parties
35	(contenant 1% de dilaurate de dibutyl-étain en tant que catalyseur de condensation en silanol)	
	Talc (agent de nucléation)	1,0 partie

On fait passer cette composition dans l'extrudeuse de l'exemple 3 en introduisant dans le cylindre d'extrusion du butane en tant qu'agent gonflant à raison de 16 parties.

La mousse obtenue gonflée et moulée comme dans l'exemple 3 a très fortement rétracté. Pour revenir aux dimensions et favoriser la réaction de réticulation, on la soumet à vieillissement à l'étuve à 60°C et 50% d'humidité relative. La récupération complète demande 3 à 4 jours. La teneur en gel est de 0% immédiatement après l'expansion à l'extrusion et passe à 14% au bout de 1 jour, 20% au bout de 2 jours, 25% au bout de 3 jours, 33% au bout de 6 jours et 40% au bout de 16 jours. La réticulation se poursuit encore après 16 jours de vieillissement. Ces teneurs en gel sont reportées sur le graphique de la figure 1, courbe "D".

En d'autres termes, dans cet exemple comparatif, la feuille de mousse réticule beaucoup plus lentement et beaucoup moins fortement que celle de l'exemple 4.

Dans une autre opération analogue à la précédente, on introduit 1,0 partie de monoglycéride stéarique dans la partie médiane de l'extrudeuse pour provoquer l'extrusion et l'expansion. L'expansion est si faible que la mousse gonflée ne peut pas être évacuée sous forme d'une feuille bien définie. En outre, les alvéoles ont éclaté et ne gonflent pas, même après vieillissement à la chaleur. Ainsi, on ne peut même pas atteindre un gonflement de 10 fois. La teneur en gel immédiatement après extrusion est de 20% et on peut constater que la réticulation ne se produit pas.

#### EXEMPLE 5

	Polymère d'éthylène silylé (contenant 1,2% de motifs de silane; polyéthylène basse densité greffé par du vinyltriméthoxysilane, produit de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,922)	30 parties
30		
	Polymère d'éthylène (polyéthylène basse densité, produit HE-30 de la Firme Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., MFR = 0,30, densité 0,92)	70 parties
35		
	Talc (agent de nucléation)	1,0 partie

On fait passer cette composition dans une extrudeuse au diamètre de cylindre 65 mm, rapport L/D = 35. On introduit dans le cylindre d'extrudeuse à raison, respectivement, de 13 parties et 2,8 parties, du butane servant d'agent gonflant et du monostéarate de polyoxyéthylène  $R_1-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$  ( $n = 2$ ), produit du commerce Nikkol MYS-2 de la Firme Nikko Chemical Co., Ltd., agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy.

L'extrudeuse est équipée d'une filière annulaire à fente annulaire de 9,7 mm et environ 60 mm de diamètre; le mélange fondu est extrudé au travers de cette filière et gonfle ensuite librement à l'atmosphère. Le tube de mousse obtenu est découpé sur la longueur, ce qui donne une feuille de mousse.

On laisse reposer cette mousse à 20°C environ et 60% d'humidité relative pendant 12 h environ. On applique ensuite sur la mousse une solution éthanolique à 10% de dilaurate de dioctyl-étain comme décrit dans l'exemple 3. On laisse la mousse sécher et vieillir à 60°C et 50% d'humidité relative. Avant vieillissement, la feuille de mousse est légèrement rétractée, mais elle a pratiquement récupéré ses dimensions 1 jour après vieillissement.

La feuille de mousse, 1 jour après traitement, a une épaisseur de 2,8 mm et une largeur de 640 mm; son gonflement est de 32 fois et le diamètre moyen d'alvéole est de 0,62 mm.

La teneur en gel immédiatement après application et séchage du catalyseur est de 23% et elle passe à 34% après vieillissement de 3 jours.

Sur cette feuille de mousse, on procède à des mesures de charges électrostatiques comme décrit dans l'exemple 3. La tension des charges électrostatiques est de 8 mV mais diminue de 80% en 30 s. Il est donc clair que la feuille de mousse de cet exemple a d'excellentes propriétés antistatiques.

#### EXEMPLE 6

On fait passer un mélange de 100 parties du polymère d'éthylène silylé de l'exemple 1 et 1 partie de talc, agent de nucléation, dans une extrudeuse au diamètre de cylindre de 65 mm, rapport L/D = 35, équipée d'une filière à fente annulaire de 0,4 mm, diamètre 60 mm, en introduisant dans la partie médiane de l'extru-

deuse, pour provoquer l'extrusion et le gonflement, 14 parties de butane servant d'agent gonflant et 1,5 partie d'un amide (produit du commerce AP-1 de la Firme Nippon Kasei Chemical Co., Ltd., produit obtenu par ammoniolyse de suif de boeuf fortement hydrogéné et purifié, contenant des groupes hydrocarbonés saturés en  $C_{18}$  et  $C_{16}$ ).

Le comportement de la mousse immédiatement après l'extrusion a été représenté sur le graphique de la figure 2, courbe "G". L'examen de ce graphique montre clairement que la mousse rétracte peu.

On laisse cette mousse reposer à température ambiante pendant 12 h puis on applique le catalyseur comme décrit dans l'exemple 5 et on fait vieillir à la chaleur.

La teneur en gel de la mousse est de 0% immédiatement après l'application. Elle passe à 71% 1 jour et 77% 3 jours après vieillissement et reste alors pratiquement constante. On peut donc en déduire que le vieillissement est complet. La durée de vieillissement de la mousse obtenue dans cet exemple est donc écourtée de 6 à 7 jours par rapport à celle obtenue avec une mousse préparée sans amide et en ajoutant le catalyseur au départ.

La mousse obtenue a une épaisseur de 1,3 mm et une largeur de 620 mm et son gonflement est de 34 fois.

#### EXEMPLE 7

Sur des échantillons des feuilles de mousse préparés dans l'exemple 3, dans l'exemple 5, dans l'exemple 6 et dans l'exemple comparatif 1 (avec une extrudeuse à 65 mm de diamètre de cylindre, rapport L/D = 35, filière à fente annulaire de 0,4 mm, 60 mm de diamètre), on procède à des mesures de variation d'épaisseur au cours du temps au repos à 25°C environ. L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un calibre à cadran. Les résultats sont reportés en échelle semi-logarithmique sur le graphique de la figure 2. Les courbes E, F, G et H correspondent respectivement aux échantillons de l'exemple 3, de l'exemple 5, de l'exemple 6 et de l'exemple comparatif 1.

On n'a pas représenté sur le graphique l'épaisseur de la feuille immédiatement après sortie de la filière parce que la

mesure est impossible à réaliser. Toutefois, on considère que les trois échantillons ont pratiquement la même épaisseur à ce moment.

Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemples  
5 et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant sortir de son cadre.

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de mousses de résines de polyéthylène réticulées, caractérisé en ce que l'on mélange une résine de polyoléfine et un agent gonflant sous pression, la résine  
5 de polyoléfine contenant un polymère d'éthylène réticulable qui porte sur ses chaînes latérales des groupes silyle provoquant la réticulation au contact avec l'eau; on extrude le mélange dans une zone à basse pression dans laquelle l'extrudat gonfle librement et on met l'extrudat gonflé en contact avec un catalyseur de condensation en  
10 silanol, de sorte que l'extrudat gonflé réticule au contact avec l'eau.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'éthylène réticulable portant des groupes silyle sur ses chaînes latérales est un copolymère statistique de l'éthylène  
15 et d'un silane insaturé ou un copolymère greffé de l'éthylène et d'un silane insaturé.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine de polyoléfine est un mélange d'un polymère d'éthylène silylé et d'un autre polymère d'éthylène.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère d'éthylène est un homopolymère de l'éthylène, un copolymère de l'éthylène constitué principalement d'éthylène ou un mélange de tels polymères.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en  
25 ce que le mélange soumis à extrusion dans une zone à basse pression contient en outre un agent tensio-actif portant des groupes hydroxy.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif contenant des groupes hydroxy est choisi parmi les monoesters du glycérol et d'acides gras, les esters de  
30 polyglycol d'acides gras, les esters de sorbitanne et d'acides gras et les alcanolamides d'acides gras.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'agent tensio-actif portant des groupes hydroxy en quantité de 0,1 à 10% du poids de la résine de polyoléfine.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange soumis à extrusion dans une zone à basse pression contient en outre un amide.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'amide est choisi parmi les amides primaires, secondaires et tertiaires dérivant d'acides hydrocarbonés saturés en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>.
- 10 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le ou les groupes amide de l'amide sont substitués par un groupe hydrocarboné saturé en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise l'amide en quantité de 0,1 à 10% du poids de la résine de polyoléfine.
- 15

Fig. 1

