



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 899.507

Classif. Internat.: C08J/C08F/C08K

Mis en lecture le:

15-08-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu le procès-verbal dressé le 26 avril 1984 à 10 h. 10**au Service de la Propriété industrielle***ARRÊTE :**

aux Stés dites : CABLERIES ET CORDERIES DU

Article 1. - Il est délivré à HAINAUT en abrégé, CABLERIES DE DOUR et
S.A. FABRICABLE - KABELFABRIEK VAN HUIZINGEN N.V. in
't kort "FABRICABLE"

resp. : Rue du Roi Albert 57, 7270 Dour

et : Rue du Marché 79, 1000 Bruxelles

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Procédé de production d'alliages de polymères
oléfiniques réticulés
(Inv. : G. Geuskens, P. Bastin, B. Debie, M. Gromen,
J. Polart et G. Delaunois)

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans ga-
rantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la
description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de
sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 mai 1984

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé de production d'alliages de polymères oléfiniques
réticulés

Sociétés dites :

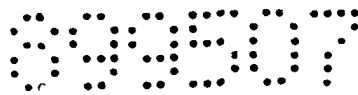
CABLERIES ET CORDERIES DU HAINAUT S.A., en abrégé
CABLERIES DE DOUR

et

S.A. FABRICABLE - KABELFABRIEK VAN HUIZINGEN N.V.
in't kort "FABRICABLE"

Inventeurs: G. Geuskens
 P. Bastin
 B. Debie
 M. Gromen
 J. Polart
 G. Delaunois

5



L'invention se rapporte à un procédé de production d'alliages de polymères oléfiniques réticulés au moyen de polymères oléfiniques hydroperoxydés, en particulier le polypropylène et ses copolymères hydroperoxydés.

L'utilisation de peroxydes en vue du greffage et de la réticulation de polymères oléfiniques est bien connue dans la technique.

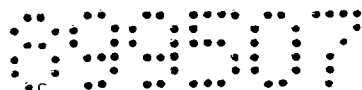
Lors de leur décomposition, ces peroxydes donnent naissance à des produits secondaires qui peuvent altérer les propriétés du polymère réticulé obtenu et/ou le rendre plus sensible à une dégradation ultérieure.

Selon l'invention, on a trouvé que des polymères oléfiniques hydroperoxydés, en particulier le polypropylène et ses copolymères hydroperoxydés, pouvaient avantageusement remplacer les peroxydes classiques dans la réticulation de polymères, avec la propriété surprenante d'être efficaces à des concentrations - calculées en quantité de groupement peroxyde - nettement inférieures aux concentrations utilisées pour les peroxydes classiques.

De plus, ces polymères hydroperoxydés présentent l'avantage de permettre la fabrication d'alliages de polymères par mélange et réaction d'un premier polymère ou mélange de polymères, avec le polymère hydroperoxydé.

Selon une caractéristique, l'invention fournit un procédé de production d'alliages de polyoléfines réticulées, à l'aide de composés du type peroxyde, en présence d'un co-agent de réticulation, dans lequel on utilise comme peroxyde un polymère oléfinique hydroperoxydé dont la teneur en groupement peroxyde est de $1,5 \cdot 10^{-2}$ à $8 \cdot 10^{-2}$ mole/kg, et dans lequel le polymère hydroperoxydé est ajouté au polymère à traiter en quantité de 5 à 10% en poids, sur base du poids du polymère à traiter.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le polymère oléfinique hydroperoxydé est du polypropylène



hydroperoxydé, ou un copolymère du propylène hydroperoxydé.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le polymère à traiter est constitué d'un mélange de polymères ou copolymères oléfiniques.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, le procédé consiste à malaxer le polymère à traiter, ajouter de 5 à 10% en poids, sur base du poids du polymère à traiter, du polymère hydroperoxydé et du co-agent de réticulation, l'ordre de succession de ces deux premières opérations, et le moment de l'ajout étant fonction de la réactivité des composants, prolonger le malaxage jusqu'à homogénéisation du mélange, et effectuer la réticulation par chauffage à approximativement 200°C pendant approximativement 6 min.

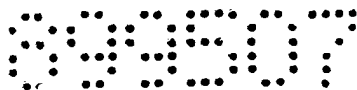
Enfin, selon une autre caractéristique de l'invention, le polymère à traiter est choisi dans le groupe des polymères de l'éthylène, du butadiène et du butène et de leurs copolymères avec l'acétate de vinyle, le propylène, des acrylates et analogues, et de mélanges de ceux-ci.

D'autres aspects de l'invention apparaîtront de la description qui suit d'un exemple de mise en oeuvre du procédé appliqué à du polyéthylène basse densité.

On introduit dans un malaxeur Brabender à 150°C, 36 g de polyéthylène basse densité sous forme de granules, et on malaxe à 10 tours/min jusqu'à fusion.

On ajoute alors dans le Brabender 4 g de polypropylène hydroperoxydé (teneur en groupement peroxyde d'approximativement 3.10^{-2} mole/kg) et 2 g de triarylcyanurate comme co-agent de réticulation, et on amène la vitesse de malaxage à 60 tours/min.

Le couple qui était d'approximativement 21 Nm chute alors à environ 16,5 Nm du fait de l'ajout du polypropylène hydroperoxydé, puis remonte progressivement à sa valeur primitive, au bout d'approximativement 8 min.



Cette augmentation du couple semble essentiellement due à un changement de la morphologie du mélange, résultant d'un greffage du polypropylène sur le polyéthylène, et favorise une meilleure dispersion du polypropylène oxydé dans la masse, et donc une meilleure efficacité.

Le mélange est ensuite réticulé sous presse à 200°C pendant 6 min.

Sur le graphique annexé, on a reporté les résultats de mesures faites sur des échantillons réticulés sous presse (200°C, 6 min), prélevés à différents stades du malaxage.

Ce graphique indique la variation du pourcentage d'élongation lors du fluage (à 160°C sous 2 bars) en fonction de la remontée du couple lors du malaxage (à 60 tours/min, température du malaxeur de 150°C).

On a également reporté sur ce graphique, à titre de comparaison, des valeurs obtenues dans des conditions équivalentes avec 1%, 2% et 4% de dicumylperoxyde.

D'après ce graphique, on constate que, pour un taux d'élongation identique, on a selon l'invention ajouté 10% de polypropylène oxydé, soit approximativement $1,2 \cdot 10^{-4}$ mole de groupement peroxyde, alors que 2% de dicumylperoxyde en apportent $3 \cdot 10^{-3}$ mole, soit 25 fois plus, ce qui montre l'efficacité surprenante du polymère hydroperoxydé par rapport au peroxyde classique.

Le polypropylène s'oxyde relativement facilement en présence d'air, sous l'action d'un rayonnement ionisant éventuellement combiné à un chauffage, et c'est la raison pour laquelle il a été choisi dans l'exemple ci-dessus. L'invention n'est cependant pas limitée à ce seul polymère, et peut être mise en oeuvre avec des copolymères du polypropylène hydroperoxydés dont la cristallinité soit élevée.

De même, le polyéthylène, et en particulier le polyéthylène basse densité, se prête particulièrement

bien à une réticulation, mais l'invention n'est pas limitée à ce polymère particulier, et s'applique à d'autres polymères oléfiniques, en particulier le polybutadiène et le polybutène, et d'autres copolymères oléfiniques tels que copolymères oléfine-acétate de vinyle, copolymères oléfine-propylène, copolymères oléfine-acrylates, et analogues, et leurs mélanges.

Le procédé peut bien sûr être mis en oeuvre en continu, par exemple dans une extrudeuse, de manière connue dans la technique.

En ce qui concerne la procédure de malaxage du polymère à traiter avec le polymère hydroperoxydé et le co-agent de réticulation, et en fonction de la réactivité plus ou moins grande des composants, l'ajout du polymère hydroperoxydé et du co-agent de réticulation sera effectuée après malaxage du polymère à traiter jusqu'à fusion, comme dans l'exemple ci-dessus, avant malaxage, ou en cours de malaxage, comme le compendra l'homme du métier, pour éviter une réticulation trop importante avant la mise en forme ultérieure.

REVENDECATIONS

1. Procédé de production d'alliages de polyoléfinés réticulés, à l'aide de composés du type peroxyde, en présence d'un co-agent de réticulation, caractérisé en ce que l'on utilise comme peroxyde un polymère oléfinique hydroperoxydé dont la teneur en groupement peroxyde est de $1,5.10^{-2}$ à 8.10^{-2} mole/kg, et en ce que le polymère hydroperoxydé est ajouté au polymère à traiter en quantité de 5 à 10% en poids, sur base du poids du polymère à traiter.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère oléfinique hydroperoxydé est du polypropylène hydroperoxydé, ou un copolymère du propylène hydroperoxydé.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polymère à traiter est constitué d'un mélange de polymères ou copolymères oléfiniques.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à

- malaxer le polymère à traiter,
- ajouter de 5 à 10% en poids, sur base du poids du polymère à traiter, du polymère hydroperoxydé et du co-agent de réticulation,
- l'ordre de succession de ces deux premières opérations, et le moment de l'ajout étant fonction de la réactivité des composants,
- prolonger le malaxage jusqu'à homogénéisation du mélange, et
- effectuer la réticulation par chauffage à approximativement 200°C pendant approximativement 6 min.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère à traiter est choisi dans le groupe du polyéthylène, du polybutadiène, du polybutène et de copolymères de l'éthylène, du butadiène et du butène avec

l'acétate de vinyle, le propylène, des acrylates et analogues, et de mélanges de ceux-ci.

Bruxelles, le 26 avril 1984

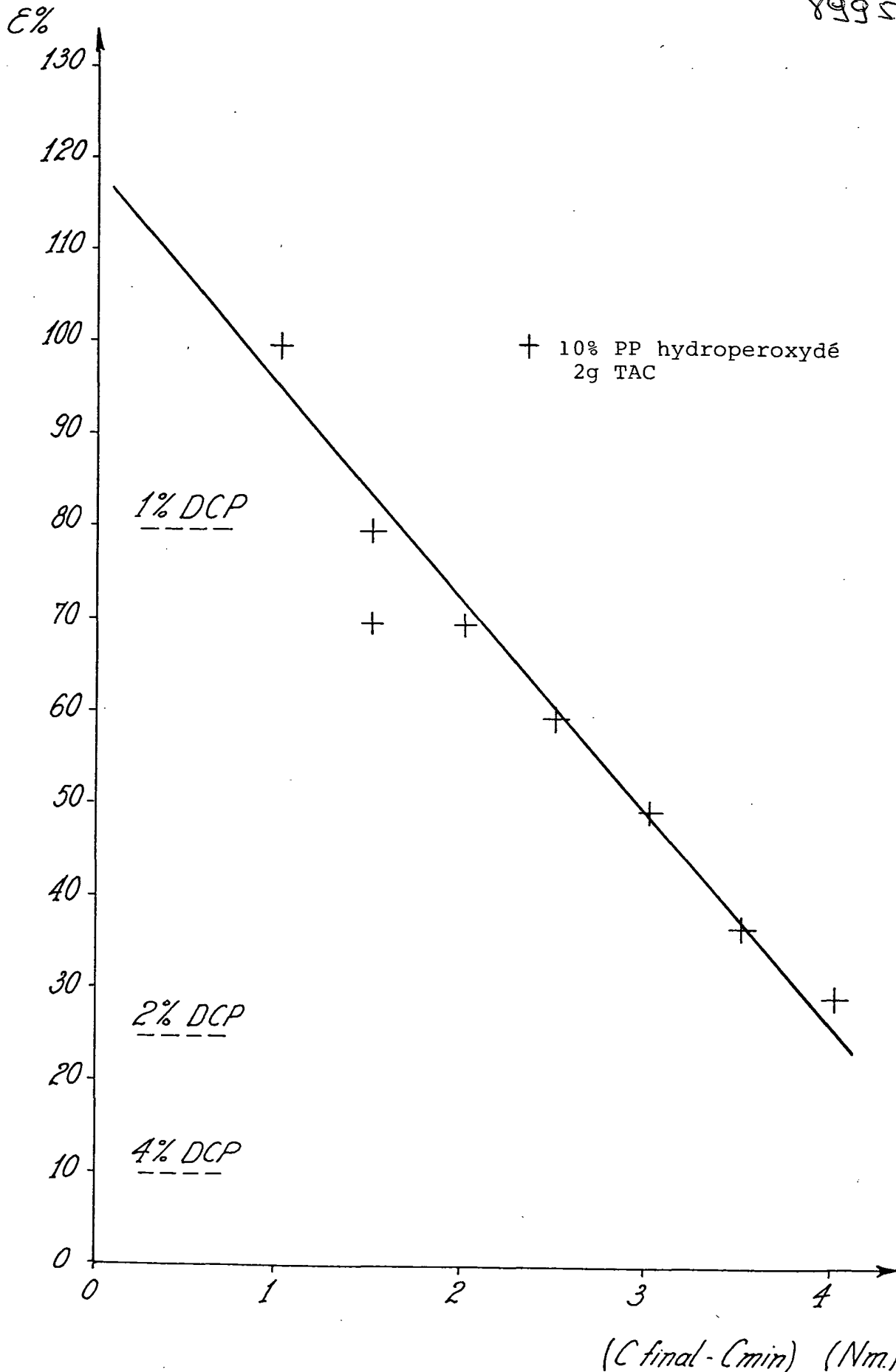
P.Pon. Sociétés dites :

CABLERIES ET CORDERIES DU HAINAUT S.A., en abrégé
CABLERIES DE DOUR et

S.A. FABRICABLE - KABELFABRIEK VAN HUIZINGEN N.V.
in't kort "FABRICABLE"

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script that appears to be a combination of letters and a long, sweeping flourish.

899507



Bruxelles, le 26 avril 1984

P.Pon. Sociétés dites :

CABLERIES ET CORDERIES DU HAINAUT S.A., en abrégé
CABLERIES DE DOUR et

S.A. FABRICABLE - KABELFABRIEK VAN HUIZINGEN N.V.
in't kort "FABRICABLE"