



NUMERO DE PUBLICATION : 1003696A3

NUMERO DE DEPOT : 9000336

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: B29C C08J

Date de délivrance : 26 Mai 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 26 Mars 1990 à 11h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, 1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : HUSEMANN Claude, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de
Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : ARTICLES A STRUCTURE CELLULAIRE HOMOGENE ET LEUR PROCEDE
D'OBTENTION.

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 26 Mai 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Articles à structure cellulaire homogène
et leur procédé d'obtention

La présente invention concerne des articles à structure cellulaire très régulière et très homogène obtenus par moulage par injection à partir de compositions polymériques comprenant un polymère thermoplastique, un agent de renforcement fibreux et un agent poropore. Elle concerne aussi l'obtention de tels articles par un procédé de moulage par injection.

Des articles à structure cellulaire, utilisables notamment comme pièces techniques assurant une bonne isolation thermique et/ou phonique accompagnée d'une bonne rigidité sont généralement fabriqués à partir de compositions polymériques comprenant un polymère thermoplastique, un agent de renforcement fibreux et un agent poropore. Les structures cellulaires obtenues jusqu'à présent par moulage par injection sont toutefois généralement irrégulières, contiennent des alvéoles de diamètres compris entre quelques microns et plusieurs millimètres et présentent souvent des défauts de surface inévitables (crevasses, etc.). Or, comme une structure cellulaire irrégulière influence défavorablement les propriétés mécaniques finals des pièces techniques, il est souhaitable d'obtenir des articles à structure cellulaire très homogène et très fine.

La présente invention a, dès lors, pour objet de fournir des articles à structure cellulaire très fine et très homogène présentant en conséquence d'excellentes propriétés mécaniques et des propriétés d'isolation thermique et phonique remarquables.

L'invention concerne donc des articles à structure cellulaire obtenus par moulage par injection de compositions polymériques comprenant un polymère thermoplastique, un agent de renforcement fibreux et un agent poropore caractérisés en ce que ladite structure cellulaire est constituée d'alvéoles dont au moins 90 % présentent un diamètre compris entre 0,1 et 1

micromètre (μm).

A titre de polymères thermoplastiques entrant dans la composition des articles à structure cellulaire, on peut citer les polyoléfines, telles que le polyéthylène et le polypropylène, les
5 polyester thermoplastiques, tels que le polyéthylène téréphtalate et le polybutylène téréphtalate, les polyamides, etc.

Parmi tous ces polymères thermoplastiques, les polyamides sont préférés. Ces polyamides peuvent être choisis parmi les polyamides dérivés d'amines aliphatiques, alicycliques et aromatiques, d'une part, et d'acides dicarboxyliques aliphatiques,
10 alicycliques et aromatiques, d'autre part.

Des exemples d'amines utilisables sont l'hexaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, les 2,2,4- et 2,4,4-triméthylhexaméthylène diamines, les 1, 3 et
15 1,4-bis-(aminométhyl)cyclohexanes, le bis(p-aminocyclohexylméthane), la m-xylylène diamine et la p-xylylène diamine.

Des exemples d'acides utilisables sont les acides adipique, subérique, sébacique, glutarique, azélaïque, cyclohexanedicarboxylique, isophtalique et téréphtalique.

Il peut aussi s'agir de polyamides dérivés d'halogénures acylés ou de diesters alkylés de ces acides, d'acides aminocarboxyliques tels que les acides 6-aminocaproïque, 6-aminocaprylique, 6-aminolaurique, 11-aminoundécanoïque et 12-aminododécanoïque par exemple, ou encore de lactames dérivés de ces acides, tels que le
25 ϵ -caprolactame et le ω -dodécalactame par exemple.

Des exemples de polyamides utilisables sont le polyhexaméthylène adipamide (nylon 66), le polyhexaméthylène sébacamide (nylon 610), le polycapramide (nylon 6), le polydodécanamide (nylon 12) et des polyamides résultant de la polycondensation de
30 xylylène diamines avec des acides α , ω -dicarboxyliques aliphatiques.

Ces polyamides peuvent être dérivés de plus d'une amine ou de plus d'un acide ; des mélanges de polyamides différents sont aussi utilisables.

Des polyamides particulièrement préférés, compte tenu de leur bonne rigidité et de leur faible absorption d'humidité, sont

les polyamides obtenus par polycondensation de xylylène diamines, avec des acides α,ω -dicarboxyliques aliphatiques contenant de 6 à 12 atomes de carbone. Un polyamide tout particulièrement préféré dans le cadre de la présente invention et dénommé ci-après PAMXD6
5 est obtenu par réaction de condensation de m-xylylène diamine avec l'acide adipique.

Les compositions polymériques utilisables pour fabriquer les articles à structure cellulaire selon l'invention contiennent également un agent de renforcement fibreux. L'agent de renfor-
10 cement fibreux peut être choisi parmi les fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres de carbures ou de borures métalliques, des whiskes, etc.

Un agent de renforcement fibreux préféré est constitué par les fibres de verre, éventuellement traitées par des agents de
15 couplage conventionnels. A titre de pareils agents on peut citer les silanes. La quantité d'agent de renforcement fibreux présente dans les compositions polymériques peut varier entre 10 à 80 % en poids, et de préférence de 20 à 70 % en poids, du poids total de la composition polymérique. Les meilleurs résultats
20 sont enregistrés lorsque l'agent de renforcement fibreux constitue de 35 à 65 % en poids du poids total de la composition polymérique mise en oeuvre.

Les compositions polymériques utilisables pour fabriquer les articles à structure cellulaire selon l'invention contiennent
25 encore un agent porophore. L'agent porophore peut être tout composé organique complexe qui, lorsqu'il est chauffé, se décompose en libérant des gaz, le plus souvent de l'azote, et qui laisse subsister des résidus, de préférence, compatibles avec le polymère thermoplastique.

30 L'agent porophore doit, de préférence, avoir la propriété de se décomposer dans une gamme de températures étroite, ce qui est particulièrement avantageux quand on souhaite obtenir une bonne structure cellulaire. Le choix de l'agent porophore dépend essentiellement de la gamme de températures utilisable pour la
35 mise en oeuvre des compositions polymériques. L'agent porophore est généralement choisi parmi l'azodicarbonamide, les dérivés

d'hydrazine, les semi-carbazides et les tétrazoles.

La quantité d'agent porophore dans les compositions polymériques peut varier suivant le degré d'expansion voulu. Avantageusement, l'agent porophore est utilisé à raison de 0,1 à 10
5 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère thermoplastique. De préférence, l'agent porophore est utilisé à raison de 0,2 à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère thermoplastique. Ces quantités de l'agent porophore conduisent
10 généralement à des articles à structure cellulaire dont les densités sont inférieures à 95 % de la densité des compositions polymériques, et de préférence inférieures à 90 % de la densité des compositions polymériques.

Outre l'agent de renforcement fibreux et l'agent porophore, les compositions polymériques utilisables pour fabriquer les
15 articles à structure cellulaire selon l'invention peuvent encore contenir des additifs conventionnels tels que ceux énumérés ci-après à titre non limitatif :

- charges inorganiques ;
- ignifugeants ;
- 20 - agent antistatiques ;
- colorants ;
- pigments ;
- agents de démoulage ;

etc.

25 Les compositions polymériques peuvent enfin contenir des stabilisants (à la chaleur, à la lumière, antioxydants ...) conventionnels, ainsi que des agents de nucléation, tels que du talc, des phosphinates de métaux alcalins et alcalino-terreux. Lorsque le polymère thermoplastique contenu dans les compositions
30 polymériques est le polyamide PAMXD6, un agent de nucléation préféré est le polyhexaméthylène adipamide (nylon 66).

Les compositions polymériques utilisables dans le cadre de la présente invention sont préparées par mélange à sec de granules à base de polymère thermoplastique, contenant l'agent de
35 renforcement fibreux et d'autres additifs éventuels, avec l'agent porophore. Pour réaliser le mélange à sec, on peut utiliser

n'importe quel mélangeur, tels que les mélangeurs à ruban, les mélangeurs à tambour, les mélangeurs rapides commercialisés par les firmes HENSHEL, LOEDIGE, DYOSNA, etc.

La structure cellulaire des articles obtenus selon

5 l'invention est constituée d'alvéoles dont au moins 90 % possèdent un diamètre compris entre 0,1 et 1 μ m. Par alvéoles, on entend désigner les vides, formés par le gaz résolvant de la décomposition de l'agent porophore, à l'intérieur desdits articles et dont la forme est aussi proche que possible de la

10 forme d'une sphère. Cette forme peut être exprimée par le rapport D/d dans lequel D et d représentent respectivement le grand axe et le petit axe de ces alvéoles. Ce rapport est généralement inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5. Le diamètre D est déterminé selon les méthodes connues en micro-

15 scopie, en observant un nombre suffisant d'échantillons de surfaces découpées dans les articles.

La présente invention a également pour objet de fournir un procédé particulier qui permet d'obtenir par moulage par injection des articles de structure cellulaire tels que définis

20 ci-avant. L'invention concerne donc également un procédé de moulage par injection des articles à structure cellulaire définis ci-dessous selon lequel :

- on effectue la plastification des compositions polymériques à une température inférieure à la température de décomposition de
- 25 l'agent porophore,
- on assure l'écoulement desdites compositions polymériques au travers de canaux d'alimentation du moule d'injection de façon à dépasser la température de décomposition de l'agent porophore,
- et on provoque l'expansion des compositions polymériques dès
- 30 l'introduction dans le moule d'injection de manière à assurer un régime turbulent lors de l'écoulement desdites compositions polymériques au travers desdits canaux d'alimentation.

Dans le procédé de moulage par injection selon l'invention, la plastification des compositions polymériques est réalisée dans

35 une extrudeuse, de préférence, une extrudeuse monovis équipée d'une vis de type universel. Celle-ci est de préférence munie

d'une bague anti-retour. Durant la plastification, les compositions polymériques sont amenées en phase fondue. Il est important que la température de la matière fondue à la fin de la phase de plastification reste inférieure à la température de décomposition de l'agent porophore pour éviter une décomposition prématurée de l'agent porophore dans l'extrudeuse ou dans le nez d'injection, pièce qui à l'extrémité du fourreau assure le contact avec le moule.

Dans le procédé selon l'invention, les compositions polymériques sont, après plastification, introduites dans le moule d'injection par écoulement au travers d'un ou plusieurs canaux d'alimentation. Ces canaux d'alimentation peuvent présenter une section circulaire ou rectangulaire. De préférence, la section est rectangulaire et présente un rapport longueur/largeur supérieur à 20, et de préférence à 30. L'écoulement des compositions polymériques au travers des canaux d'alimentation doit être réglée de façon telle que la température desdites compositions polymériques dépasse la température de décomposition de l'agent porophore à l'entrée de la cavité du moule d'injection par l'effet d'échauffement découlant des effets de cisaillement ("auto-échauffement").

Dans le procédé de moulage par injection des compositions polymériques selon l'invention, l'écoulement desdites compositions polymériques au travers des canaux d'alimentation doit être en régime turbulent. Par régime turbulent d'écoulement, on entend désigner les écoulements qui sont caractérisés par des irrégularités des lignes d'écoulement à l'intérieur des canaux d'alimentation, le plus souvent sous forme de tourbillons. Ce phénomène de régime turbulent d'écoulement peut être observé lorsque la vitesse d'écoulement dépasse une valeur critique par l'apparition d'une distortion irrégulière du produit sortant du canal. La surface et la section du produit sortant du canal deviennent tout-à-fait inégales et cette distortion augmente d'intensité avec la vitesse d'écoulement. Ce phénomène de turbulence d'écoulement des matières thermoplastiques a reçu le nom générique de "rupture de fusion".

(voir C.H. Han : Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New-York - San Fransisco - London, 1976, pages 304 à 315).

Ce phénomène de "rupture de fusion" apparaît pour un débit (ou vitesse d'écoulement) déterminé auquel correspond une pression d'écoulement (ou tension de cisaillement), et devient de plus en plus important au fur et à mesure que la vitesse d'écoulement augmente. L'apparition du régime turbulent d'écoulement des matières thermoplastiques est caractérisée par une valeur critique γ_c du gradient de vitesse d'écoulement le long de la paroi du canal. Cette valeur critique γ_c est généralement fonction du poids moléculaire du polymère thermoplastique, de sa distribution moléculaire, de la teneur et de la géométrie d'agent de renforcement fibreux et de la température d'écoulement du polymère thermoplastique.

A titre d'exemple, on peut signaler que pour les compositions polymériques préférées selon l'invention, contenant le polyamide PAMXD6 comme polymère thermoplastique, la valeur critique du gradient de vitesse d'écoulement est généralement compris entre 90000 et 300000 s^{-1} , et de préférence, entre 120000 et 250000 s^{-1} .

Dès que cette valeur critique γ_c est connue pour une composition polymère donnée, la section du canal d'injection peut être conçu de façon telle qu'on dépasse cette valeur limite pour les conditions d'injection utilisées.

La valeur critique γ_c du gradient de vitesse d'écoulement est mesurée conventionnellement sur viscosimètre capillaire, par exploitation des pertes de charge et par l'observation de l'extrudat lors de l'extrusion au travers d'un capillaire dont le rapport entre la longueur et le rayon est connu (voir C.H. Han : ibidem).

Dans le procédé de moulage par injection selon l'invention, l'expansion des compositions polymériques est provoquée dès l'introduction dans le moule d'injection par la présence d'évents suffisants dans le moule d'injection, ce qui évite une compression adiabatique de l'air emprisonné dans le moule d'injection.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention.

Exemple 1 (selon l'invention)

On prépare une composition polymérique en mélangeant à sec entre eux les constituants suivants dans les proportions

5 indiquées :

- 100 parties en poids de polyamide PAMXD6 renforcé de 30 % en poids de fibres de verre commercialisé par la société Solvay & Cie sous la dénomination IXEF 1002 ;
- 0,4 partie de l'agent porophore à base de dérivés aromatiques d'hydrazine commercialisé par la firme Uniroyal sous la dénomi-
10 nation CELOGEN HT 550.

La composition polymérique est ensuite plastifiée dans une presse d'injection de la marque SANDRETTI, équipée d'une monovis, jusqu'à la température de 250°C. La matière fondue est ensuite
15 injectée dans la cavité du moule d'injection à l'aide d'un canal d'alimentation de section rectangulaire, dont la largeur est 0,5 mm et la longueur est 18 mm. La cavité du moule d'injection présente une forme sphéroïdale de 73 mm de diamètre.

Les conditions d'injection sont les suivantes :

- 20 - temps d'injection : 1 seconde
- température du moule : 50°C
- quantité de matière injectée : 217 g.

Avec ces conditions d'injection, le gradient de vitesse d'écoulement le long de la paroi est égal à 192000 s^{-1} et
25 l'écoulement au travers du canal d'alimentation est en régime turbulent.

La densité de la composition polymérique, qui, avant le moulage par injection, était égale à $1,43 \text{ g/cm}^3$, est passée à $1,05 \text{ g/cm}^3$. Le taux d'expansion vaut 1,35. La structure
30 cellulaire de l'article obtenu est très régulière (alvéoles de $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre moyen) et à distribution très étroite (tous les diamètres d'alvéoles compris entre 0,2 et $0,4 \text{ }\mu\text{m}$).

L'article à structure cellulaire obtenu selon l'invention ne présente aucun défaut de surface.

35 Exemple 1R

Cet exemple est donné à titre de comparaison. On répète

l'exemple 1, mais en utilisant un canal d'alimentation du moule d'injection de section rectangulaire avec une largeur de 1 mm au lieu de 0,5 mm. Le gradient de vitesse d'écoulement le long de la paroi est égal à 48000 s^{-1} et l'écoulement s'effectue en régime laminaire. La structure cellulaire de l'article obtenu est irrégulière et constituée d'alvéoles dont les diamètres sont compris entre 10 micromètres et 5 millimètres.

Exemple 2R

Cet exemple est donné à titre de comparaison. On répète l'exemple 1, mais en utilisant un canal d'alimentation du moule d'injection de section circulaire avec une surface de 7 mm^2 .

Le gradient de vitesse d'écoulement le long de la paroi est égal à 58000 s^{-1} et l'écoulement s'effectue en régime laminaire. La structure cellulaire de l'article obtenu est irrégulière et constituée d'alvéoles avec des diamètres compris entre 10 micromètres et 5 millimètres.

REVENDICATIONS

- 1 - Articles à structure cellulaire obtenus par moulage par injection de compositions polymériques comprenant un polymère thermoplastique, un agent de renforcement fibreux et un agent porophore caractérisé en ce que ladite structure cellulaire est constituée d'alvéoles dont au moins 90 % présentent un diamètre compris entre 0,1 et 1 micromètre.
- 2 - Articles à structure cellulaire selon la revendication 1, caractérisés en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyamides.
- 3 - Articles à structure cellulaire selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que le polyamide est obtenu par réaction de polycondensation de xylylène diamine avec un acide α , ω -dicarboxylique aliphatique.
- 4 - Articles à structure cellulaire selon la revendication 3, caractérisés en ce que l'acide α , ω -dicarboxylique aliphatique est l'acide adipique.
- 5 - Articles à structure cellulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la quantité d'agent de renforcement fibreux dans les compositions polymériques est comprise entre 10 et 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 6 - Articles à structure cellulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que l'agent de renforcement fibreux est constitué par des fibres de verre.
- 7 - Articles à structure cellulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que leurs densités sont inférieures à 95 % de la densité des compositions polymériques.
- 8 - Procédé de moulage par injection d'articles à structure cellulaire à base de compositions polymériques comprenant un

- 11 -

polymère thermoplastique, un agent de renforcement fibreux et un agent porophore selon lequel

- on effectue la plastification à une température inférieure à la température de décomposition de l'agent porophore,
- 5 - on assure l'écoulement desdites compositions polymériques au travers de canaux d'alimentation du moule d'injection de façon à dépasser la température de décomposition de l'agent porophore
- et on provoque l'expansion des compositions polymériques dès l'introduction dans le moule d'injection
- 10 caractérisé en ce qu'on établit un régime turbulent lors de l'écoulement desdites compositions polymériques au travers desdits canaux d'alimentation.

- 9 - Procédé de moulage par injection d'articles à structure cellulaire selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on
- 15 assure l'écoulement des compositions polymériques au travers de canaux d'alimentation du moule d'injection de section rectangulaire dont le rapport de la longueur à la largeur est supérieur à 20.

- 10 - Procédé de moulage par injection d'articles à structure cellulaire selon la revendication 8, caractérisé en ce que le
- 20 gradient de vitesse d'écoulement le long de la paroi des canaux d'alimentation est supérieur à 90000 s^{-1} .

BE 9000336
BO 2239

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

BE 9000336
B0 2239

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 16/01/91

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
US-A- 4012265	15-03-77	US-A- 4118449	03-10-78
DD-A- 214568		Aucun	
GB-A- 2189802	04-11-87	DE-A, C 3709234	22-10-87
US-A- 4832870	23-05-89	Aucun	
US-A- 4473665	25-09-84	Aucun	
DE-A- 1729090	22-07-71	Aucun	
EP-A- 0137250	17-04-85	DE-A- 3331840	21-03-85
		DE-A- 3335786	11-04-85
		DE-A- 3335787	18-04-85
		DE-A- 3420517	05-12-85
		EP-A, B 0135798	03-04-85
		JP-A- 60085906	15-05-85
		JP-A- 60076315	30-04-85
		US-A- 4917502	17-04-90
		US-A- 4749554	07-06-88
		US-A- 4582224	15-04-86
US-A- 4284596	18-08-81	JP-A, B, C56045928	25-04-81
		EP-A, B 0026554	08-04-81