



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012637A3

NUMERO DE DEPOT : 09900309

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 09 Janvier 2001

---

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 29 Avril 1999 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

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


représenté(e)(s) par : EISCHEN Roland, 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 : POLYOLEFINES ET PROCEDE POUR LEUR FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Gauthy Fernand, rue P. de Waet 38, B-1780 Wemmel (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Janvier 2001  
PAR DELEGATION SPECIALE :



Polyoléfines et procédé pour leur fabrication

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyoléfines présentant des propriétés rhéologiques et de compatibilisation particulières, ainsi que les polyoléfines résultantes et leur utilisation.

5 Les problèmes que posent les polymères en général, et les polyoléfines en particulier, concernent leur tenue en fondu insuffisante lors de leur mise en œuvre par extrusion.

Il est bien connu que la tenue en fondu du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP), définie par une viscosité élongationnelle élevée, est  
10 insuffisante pour certains types de mise en œuvre, tels que l'extrusion moussage, l'extrusion soufflage, le thermoformage et le soufflage 3D.

Des solutions proposées pour résoudre ce problème consistent à ramifier la structure macromoléculaire du PE ou du PP en créant des liaisons covalentes entre les macromolécules. Mais en pratique, les résines ramifiées fabriquées par  
15 couplage covalent souffrent toutes d'une tendance à la dégradation des ramifications sous l'influence du cisaillement inhérent à la mise en œuvre. D'autre part, une ramification covalente irréversible importante entraîne des ruptures d'écoulement limitant la productivité et/ou la qualité du produit fini.

Pour pouvoir augmenter la densité de connexion entre macromolécules  
20 sans être limité par la réticulation, il est possible d'apporter une part substantielle des ramifications via des liaisons ioniques réversibles. Ceci permet d'augmenter la tenue en fondu tout en conservant le caractère thermoplastique.

Le procédé révélé dans le brevet EP 0 086 159 propose la réticulation de polymères et de copolymères d' $\alpha$ -oléfines pour en améliorer les caractéristiques de  
25 résistance mécanique à chaud. Le greffage d'un acide carboxylique en présence d'un générateur de radicaux et la salification subséquente par des composés métalliques sont envisagés.

L'objectif de la présente invention est de proposer un procédé pour la  
30 préparation de polyoléfines présentant des propriétés améliorées en ce qui concerne notamment la tenue en fondu.

La présente invention concerne par conséquent un procédé de préparation de polyoléfines comprenant les étapes de

a) greffage de groupes acides sur des polyoléfines au moyen d'un monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, éventuellement en présence d'un autre monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux  
5 aromatiques,

b) épuration consistant à éliminer au moins une partie du monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, n'ayant pas réagi avec les polyoléfines

c) neutralisation des groupes acides par au moins un agent neutralisant.

10 Les polymères obtenus par le procédé conforme à la présente invention présentent des propriétés améliorées, notamment en ce qui concerne la tenue en fondu, grâce à l'introduction d'une étape supplémentaire d'épuration b). En effet, dans le cas des procédés de l'état de la technique, il subsiste dans le produit final toujours une partie plus ou moins importante de monomères greffables  
15 fonctionnels qui n'ont pas réagi pas avec les polyoléfines. La présence de ces monomères greffables fonctionnels qui n'ont pas réagi avec les polyoléfines c'est-à-dire qui n'ont pas été greffés sur les polyoléfines après l'étape a) peut être responsable entre autres d'une tenue en fondu insuffisante et de problèmes de coloration. Cette étape d'épuration b) a par conséquent comme objectif d'éliminer  
20 au moins une partie des monomères greffables fonctionnels n'ayant pas réagi avec les polyoléfines.

Une forme de réalisation avantageuse de la présente invention prévoit que l'étape d'épuration b) est effectuée par une des méthodes courantes et connues, de préférence par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping  
25 avec un gaz inerte ou par dégazage.

Le greffage des fonctions acides s'effectue, par exemple par voie radicalaire, sur des polyoléfines.

Les polyoléfines utilisables dans le procédé selon l'invention sont des polymères d'oléfines linéaires contenant de 2 à 8 atomes de carbone telles que  
30 l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-octène. Les oléfines linéaires contiennent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement de 2 à 4 atomes de carbone.

Les polyoléfines peuvent être sélectionnées parmi les homopolymères des oléfines précitées et parmi les copolymères de ces oléfines, en particulier des  
35 copolymères d'éthylène ou de propylène avec un ou plusieurs comonomères. Les comonomères sont avantageusement choisis parmi les oléfines décrites ci-dessus,

parmi les dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène.

De préférence, les polyoléfinés sont choisies parmi les polymères du propylène et les polymères de l'éthylène. De manière tout particulièrement préférée, les polyoléfinés sont choisies parmi l'homopolymère de l'éthylène, l'homopolymère du propylène, les copolymères de l'éthylène, les copolymères du propylène, les copolymères d'éthylène et de propylène et leurs mélanges.

Les polymères du propylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères du propylène dont l'indice de fluidité (MFI), mesuré à 230 °C, sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1986) est compris entre 0,1 et 2000 dg/min, de préférence entre 0,1 et 500 dg/min, de manière particulièrement préférée entre 0,1 et 50 dg/min.

Les polymères de l'éthylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène présentant une masse volumique standard comprise entre 860 et 996 kg/m<sup>3</sup>, de préférence entre 915 et 960 kg/m<sup>3</sup>, de manière particulièrement préférée entre 936 et 953 kg/m<sup>3</sup> et un indice de fluidité (mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991)) compris entre 0,01 et 2000 dg/min, de préférence entre 0,1 et 200 dg/min, de manière particulièrement préférée entre 1 et 40 dg/min.

Les polymères du propylène sont tout particulièrement préférés.

Le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide peut être choisi par exemple parmi les acides insaturés mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés et les anhydrides insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés. Le monomère greffable comprend de préférence de 3 à 20 atomes de carbones. On peut citer comme exemples typiques l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique et l'anhydride citraconique. L'anhydride maléique est tout particulièrement préféré.

La quantité de monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, mise en œuvre pour le greffage, dépend entre autres des propriétés qu'on vise à obtenir pour le produit, de la quantité de générateur de radicaux mise en œuvre et donc du rendement de greffage et taux de greffage souhaité, de même que du temps de

réaction. Elle est en général suffisante pour permettre une amélioration des propriétés du produit fini et se situera généralement entre 0,01 à 10 % en poids, préférentiellement entre 0,1 et 5 % en poids par rapport aux polyoléfines.

Le monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et  
5 éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques comprend de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer comme exemples typiques le 1-dodécène, le styrène, la vinylpyridine, le divinylbenzène, le 1,4-hexadiène et leurs mélanges. On préfère tout particulièrement le styrène.

L'utilisation de ce monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique  
10 et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques permet dans certains cas notamment d'augmenter le taux de greffage des polyoléfines.

Dans les cas où le monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un de plusieurs noyaux aromatiques est utilisé, la proportion nécessaire de ce monomère dépend des propriétés visées et vaut en général 0,01 à  
15 10 % en poids, de préférence 0,1 à 5 % en poids, par rapport aux polyoléfines.

Une forme particulièrement préférée du procédé de la présente invention prévoit que celui-ci est effectué en absence de monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou plusieurs noyaux aromatiques.

Un autre mode de réalisation de la présente invention a donc comme objet  
20 un procédé dans lequel le greffage de groupes acides est réalisé en présence d'un générateur de radicaux.

A titre de générateur de radicaux, on utilise de préférence un peroxyde organique, et plus particulièrement un alkylperoxyde. Parmi ceux-ci, on peut citer le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène, le  
25 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) est particulièrement préféré.

Le générateur de radicaux est en général mis en œuvre dans le procédé selon l'invention en une quantité suffisante pour permettre d'effectuer le greffage.  
30 Par ailleurs, il est souhaitable que la quantité ne dépasse pas la quantité minimale nécessaire car tout excès de générateur de radicaux peut entraîner une dégradation de la polyoléfine. La quantité est habituellement au moins égale à 0,0005 % en poids par rapport aux polyoléfines, elle est en particulier au moins égale à 0,001 % en poids, les valeurs d'au moins 0,005 % en poids étant les plus  
35 avantageuses. En général, la quantité ne dépasse pas 3 % en poids par rapport

aux polyoléfines, de préférence pas 0,5 % en poids, les valeurs d'au plus 0,15 étant les plus recommandées.

L'étape de neutralisation des groupes acides est réalisée de préférence par au moins un agent neutralisant qui englobe une partie cationique comprenant un ou plusieurs cations choisis parmi le groupe constitué des cations alcalins, des  
5 cations alcalino-terreux et des métaux de transition comme par exemple  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ . Parmi les cations alcalins, le  $\text{Na}^+$  est particulièrement préféré. Parmi les cations alcalino-terreux, le  $\text{Mg}^{++}$  est particulièrement préféré.

L'agent neutralisant englobe de préférence une partie anionique  
10 comprenant un ou plusieurs anions choisis parmi le groupe constitué des alcoolates, des carboxylates, des hydroxydes, des oxydes, des alkyles, des carbonates et des hydrogénocarbonates.

Des exemples d'agents neutralisants sont l'hydroxyde de sodium, l'oxyde de calcium, le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le  
15 méthoxyde de sodium, l'acétate de sodium, l'éthoxyde de magnésium, l'acétate de zinc, le diéthylzinc, le butoxyde d'aluminium, le butoxyde de zirconium, et des composés semblables. L'hydroxyde de sodium et l'acétate de zinc sont particulièrement préférés.

La quantité d'agent neutralisant ajoutée dépend de l'utilisation prévue et  
20 donc des propriétés recherchées des polyoléfines. L'agent neutralisant est utilisé en une quantité de 10 % à 300 % de la valeur stœchiométrique par rapport aux groupes acides, de préférence en une quantité voisine de la stœchiométrie. Dans la pratique, la quantité d'agent neutralisant ajoutée se situera entre 0,1 et 1000 méq/kg de polyoléfine greffée de groupes acides, de préférence entre 1 et  
25 450 méq/kg de polyoléfine greffée, de manière plus que préférée entre 5 et 300 méq/kg, de manière tout particulièrement préférée entre 10 et 100 méq/kg en fonction du taux de greffage de la polyoléfine.

Une amélioration supplémentaire des propriétés du produit fini peut être atteinte en faisant suivre l'étape c) d'une étape d'épuration d) consistant à éliminer  
30 les produits de la réaction de neutralisation des fonctions acides greffées. Cette étape d'épuration peut être effectuée par toutes les méthodes courantes et connues, de préférence par stripping à la vapeur d'eau, par stripping à l'air chaud ou par dégazage, de préférence par dégazage sous vide. Cette épuration est souvent indispensable car elle permet de déplacer l'équilibre de la réaction de  
35 neutralisation.

Pour effectuer le greffage des groupes acides et éventuellement les étapes suivantes, on peut utiliser tous les dispositifs connus à cet effet. Ainsi on peut travailler indifféremment avec des malaxeurs de type externe ou interne. Les malaxeurs de type interne sont les plus appropriés et parmi ceux-ci les malaxeurs discontinus BRABENDER® et les malaxeurs continus, tels que les extrudeuses. Une extrudeuse dans le sens de la présente invention comporte au moins les parties suivantes : une zone d'alimentation et à sa sortie une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

L'extrusion réactive est un procédé connu et pratiqué pour le greffage de groupes fonctionnels et par conséquent, dans une forme de réalisation préférée du procédé conforme à la présente invention, l'étape de greffage est réalisée dans une extrudeuse, technique généralement appelée "greffage par extrusion réactive" ou "extrusion réactive". De manière préférée, les étapes a) et c) du procédé sont réalisées dans une extrudeuse.

Une extrudeuse particulièrement préférée pour la réalisation du procédé selon l'invention est constituée d'un alliage résistant à la corrosion. Un alliage particulièrement préféré est un alliage constitué majoritairement de nickel et de cobalt.

D'une manière particulièrement préférée, toutes les étapes sont réalisées selon un procédé en continu comportant une seule mise à fusion des polyoléfines et d'une manière plus que préférée toutes les étapes peuvent être réalisées en une seule extrusion dans une extrudeuse qui comporte en général, en plus des zones citées ci-dessus, facultativement, un ou plusieurs dispositifs d'alimentation en différé pour l'introduction séparée de la ou des polyoléfines, des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, du générateur de radicaux et/ou du stabilisant, un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation de la matière à extruder, une ou plusieurs zones d'échauffement permettant la fusion des constituants et, le cas échéant, une ou plusieurs zones de dégazage pour la ou les étapes d'épuration. Ces zones de dégazage doivent être isolées des zones d'injection de réactifs par un bouchon de matière fondue que l'on réalise généralement via des paires d'éléments de vis gauches par rapport au sens du transport. La zone d'évacuation peut en outre être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée, telle qu'un film, un tuyau, une feuille, etc.,

ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une forme profilée expansée par l'ajout d'un agent extenseur.

L'agent extenseur, utilisé aux fins de la présente invention, est choisi parmi les agents extenseurs habituellement utilisés pour générer des cellules dans les matières plastiques, tels que décrits dans l'ouvrage intitulé Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, second edition, vol. 2, 1985, p. 434 - 446. L'agent extenseur peut être un agent extenseur du type chimique ou du type physique. De préférence, l'agent extenseur est du type physique comme par exemple les alcanes (butane, propane, isobutane, pentane), des hydrofluorocarbones, le dioxyde de carbone ou leurs mélanges.

Dans la pratique, un procédé particulièrement préféré, conforme à la présente invention, peut comprendre les étapes de

- i) introduction et fusion de la (des) polyoléfine(s)
- ii) introduction des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, du générateur de radicaux et éventuellement du monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques,
- iii) greffage des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide
- iv) élimination des monomères greffables porteurs d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide n'ayant pas réagi, en excès
- v) introduction facultative d'un stabilisant
- vi) introduction de l'agent neutralisant
- vii) élimination de l'anion provenant de l'agent neutralisant, et
- viii) granulation ou extrusion d'une forme profilée, éventuellement expansée.

La température du procédé est supérieure à la température de fusion et inférieure à la température de décomposition de la polyoléfine et de la polyoléfine greffée, le cas échéant si possible à une température optimale pour le générateur de radicaux. La température dépend dès lors de la nature des constituants du mélange réactionnel et sera en général d'au moins 100 °C, le plus souvent au moins 130 °C, en particulier au moins 140 °C. Généralement on travaille à une température ne dépassant pas 400 °C, le plus souvent pas 300 °C et plus particulièrement pas 250 °C.



La durée nécessaire pour effectuer les différentes étapes du procédé conforme à la présente invention, en l'occurrence le greffage et/ou l'épuration préalable, la neutralisation et/ou l'épuration finale dépend des quantités mises en œuvre des réactifs, de la température, de la nature des réactifs engagés, du type  
5 de réacteur (par exemple de l'extrudeuse) utilisé. Elle est généralement de 1 seconde à 1 heure, de préférence de 5 secondes à 30 minutes, plus particulièrement de 10 secondes à 10 minutes.

Au cours du procédé, on peut incorporer à un moment quelconque un ou plusieurs additifs usuels des polyoléfines, tels que par exemple des agents  
10 stabilisants, des additifs anti-oxydants, des agents antistatiques, des colorants organiques ou minéraux et des matières de charge, etc. pour autant qu'ils n'interfèrent pas avec le greffage des groupes acides.

Dans une forme préférée du procédé selon l'invention, au moins un stabilisant est ajouté pendant le procédé.

De préférence, le stabilisant mis en œuvre dans le procédé de la présente invention est choisi parmi les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, parmi les composés phosphorés et parmi leurs mélanges. Il s'agit par exemple de substances, telles que le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-  
20 hydroxyphénylpropionate), le tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite ou du mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite, de préférence en quantités égales. Le stabilisant préféré est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

L'invention concerne aussi les polyoléfines résultant du procédé selon  
25 l'invention.

L'invention concerne en outre des polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés présentant un indice de fluidité en fondu de 0,001 à 1000 dg/min et une tenue en fondu améliorée caractérisée par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle et par une augmentation de la  
30 viscosité dynamique aux basses fréquences de cisaillement.

Les polyoléfines sont celles identifiées ci-dessus.

L'indice de fluidité en fondu des polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés est habituellement de 0,001 à 1000 dg/min, de préférence entre 0,01 et 100 dg/min, de manière particulièrement préférée entre  
35 0,1 et 50 dg/min, l'indice de fluidité étant mesuré à 230 °C sous un poids de 2,16 kg pour les polymères du propylène selon la norme ASTM D 1238 (1986) et

à 190 °C sous un poids de 5 kg pour les polymères de l'éthylène selon la norme ISO 1133 (1991).

De préférence, les polyoléfines selon l'invention se caractérisent par des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est comprise entre 10 et 500 nm et dont les raisins ont une dimension inférieure à 50 nm.

Les grappes de raisins ont habituellement une taille supérieure à 10 nm, de préférence supérieure à 50 nm.

Les grappes de raisins ont habituellement une taille inférieure à 500 nm, de préférence inférieure à 200 nm.

Les raisins constituant la grappe ont habituellement une dimension inférieure à 50 nm, de préférence inférieure à 25 nm, de manière particulièrement préférée inférieure à 10 nm.

Les polyoléfines trouvent une application intéressante dans la préparation de mousses, notamment des mousses polypropylène et de mousses polyéthylène haute densité fabriquées par extrusion moussage. En particulier, les polyoléfines trouvent une application intéressante dans l'obtention d'objets façonnés par extrusion moussage, thermoformage ou soufflage 3D. Un autre domaine d'application est l'amélioration de l'adhésion dans les applications de compatibilisation, multicouches et de scellage.

L'invention porte également sur le procédé d'extrusion moussage selon lequel l'extrusion moussage est réalisée de manière consécutive au procédé de préparation des polyoléfines.

Par l'expression "de manière consécutive", on entend qu'il n'y a qu'une seule mise à fusion des polyoléfines pour le procédé de préparation des polyoléfines et le procédé d'extrusion moussage.

L'exemple suivant sert à illustrer la présente invention sans pour autant en limiter la portée.

#### Exemple

La résine utilisée est un copolymère statistique de propylène et d'éthylène vendu sous la marque ELTEX® P KS 001 PF et elle est caractérisée par :

- un MFI (indice de fluidité en fondu mesuré selon la norme ASTM D 1238 (1986) à 230 °C sous une charge de 2,16 kg) de 4,5 dg/min,
- une température de fusion de 134 °C (mesurée par la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ISO FDIS 11357-3 (1999), au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 K/min) et

- une teneur en C2 total (mesurée par spectrométrie infrarouge) de 4,6 %.

Le débit d'alimentation de la résine dans l'extrudeuse est de 5 kg/h.

L'extrudeuse est une CLEXTRAL BC21 à doubles vis co-rotatives. Le diamètre des vis est de 25 mm et leur longueur est 1200 mm. La vitesse de rotation des vis est de 300 rpm (rotations par minute). Le fourreau est constitué de 12 éléments de fourreaux (zones) disposant chacun d'une régulation en température distincte.

Les 12 zones sont respectivement :

1. zone d'alimentation en résine via une trémie, le débit de résine est de 5 kg/h et la température de la zone de 80 °C
2. zone de compression avant fusion (température : 180 °C)
3. zone de malaxage pour la fusion (température : 200 °C)
4. zone d'injection de la solution d'anhydride maléique et du peroxyde dans l'acétone (température : 200 °C). La solution d'anhydride maléique dans l'acétone à une concentration de 187,5 g/litre est introduite avec un débit de 200 ml/h. La solution du peroxyde DHPP dans l'acétone, à une concentration de 30 g/litre, est introduite avec un débit de 100 ml/h. Cette zone est rendue relativement étanche en amont par un élément à contre-filet et en aval par un élément contre-filet rainuré. Ces contre-filets freinent l'avancement de la matière fondue et induisent un bouchon dynamique,
5. zone de dégazage des réactifs non convertis dans la zone 4 et de l'acétone (température : 240 °C)
6. zone d'injection de la solution de stabilisant 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène dans l'acétone à une concentration de 75 g/litre. La solution est introduite avec un débit de 200 ml/h. La température de la zone est 240 °C
7. zone complémentaire de dégazage des réactifs non convertis dans la zone 4 et de l'acétone (température : 240 °C)
8. zone d'injection de l'acétate de zinc en solution aqueuse à une concentration de 220 g d'acétate de zinc par litre de solution aqueuse. Le débit d'introduction est de 200 ml/h et la température de la zone est de 180 °C.
9. zone de dégazage pour l'élimination de l'eau et de l'acide acétique (température : 240 °C)
10. zone de mélange (température : 240 °C)
11. zone de dégazage complémentaire pour l'élimination de l'eau et de l'acide acétique (température : 240 °C)

12. zone de compression pour forcer la matière à travers la filière (température : 200 °C).

Après ces 12 zones fourreaux, une filière permet la transformation de la masse fondue en un jonc qui est refroidi et transformé en granules.

5 Le polymère final est caractérisé par un MFI de 7,4 dg/min. On le caractérise aussi par les techniques RME, ARES et microscopie électronique par transmission comme indiqué ci-dessous.

La viscosité élongationnelle du polymère considéré est déterminée au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination  
10 RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS). L'échantillon (55x9x2 mm) est obtenu par extrusion et est soumis à une procédure de relaxation avant les mesures. La courbe reprise à la Figure 1 (Diagramme RME) représente la variation, à 190 °C de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en kPa.s) en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient  
15 d'élongation (exprimé en s<sup>-1</sup>) de 1.

Le polymère produit dans l'exemple présente une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps caractéristique d'un durcissement structural sous contrainte (tenue en fondu).

La viscosité dynamique, est déterminée au moyen d'un rhéogoniomètre à  
20 déformation imposée, commercialisé par RHEOMETRICS sous la dénomination ADVANCED RHEOLOGICAL EXPANSION SYSTEM. Les mesures sont réalisées sur l'échantillon, placés entre 2 plateaux parallèles et soumis à une déformation, d'un diamètre de 25 mm et d'une épaisseur de 2 mm coupé dans une plaque pressée. La courbe reprise à la Figure 2 (Diagramme ARES) représente la  
25 variation, à 170 °C, de la viscosité dynamique exprimée en Pa.s en fonction de la fréquence exprimée en rad/s.

Le polymère produit dans l'exemple se caractérise par une augmentation de la viscosité dynamique aux basses fréquences.

La microscopie électronique par transmission est réalisée au moyen d'un  
30 microscope ZEISS EM 910. L'examen a été effectué sur des coupes ultramicrotomiques d'environ 90 nm.

La figure 3 représente la photographie obtenue par microscopie électronique par transmission. On peut y voir des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est de l'ordre de  
35 100 à 200 nm et les raisins ont une dimension de l'ordre de 10 nm.

Des analyses réalisées par microanalyse X au moyen d'un système LINK eXL II attaché au microscope ZEISS EM 910 mettent clairement en évidence la présence de zinc dans les agrégats ioniques, en particulier dans les raisins constituant la grappe.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de polyoléfines comprenant les étapes de
- a) greffage de groupes acides sur des polyoléfines au moyen d'un monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, éventuellement en présence d'un autre monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques,
  - b) épuration consistant à éliminer au moins une partie du monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide, n'ayant pas réagi avec les polyoléfines
  - c) neutralisation des groupes acides par au moins un agent neutralisant.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'épuration b) est effectuée par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping avec un gaz inerte ou par dégazage.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les polyoléfines sont choisies parmi les polymères du propylène et les polymères de l'éthylène.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide est l'anhydride maléique.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère greffable porteur d'au moins un groupe fonctionnel choisi parmi un carbonyle et un anhydride d'acide est ajouté en une quantité de 0,01 à 10 % en poids par rapport aux polyoléfines.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué en absence de monomère greffable porteur d'une insaturation vinylique et éventuellement d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le greffage de groupes acides est réalisé en présence d'un générateur de radicaux.

5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant englobe une partie cationique comprenant un ou plusieurs cations choisis parmi le groupe constitué des cations alcalins, des cations alcalino-terreux, du  $Zn^{2+}$ , de l' $Al^{3+}$  et du  $Zr^{4+}$ .

10 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant englobe une partie anionique comprenant un ou plusieurs anions choisis parmi le groupe constitué des alcoolates, des carboxylates, des hydroxydes, des oxydes, des alkyles, des carbonates et des hydrogénocarbonates.

10 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est l'hydroxyde de sodium ou l'acétate de zinc.

15 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent neutralisant est ajouté en une quantité de 0,1 à 1000 méq/kg de polyoléfines greffées de groupes acides.

20 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape c) est suivie d'une étape d'épuration d) consistant à éliminer les produits de la réaction de neutralisation des fonctions acides greffées.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape d'épuration d) est effectuée par stripping à la vapeur d'eau, par stripping à l'air chaud ou par dégazage.

25 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les étapes a) et c) sont réalisées dans une extrudeuse.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'extrudeuse est constituée d'un alliage résistant à la corrosion.

30 16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que toutes les étapes sont réalisées selon un procédé en continu comportant une seule mise à fusion des polyoléfines.

17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un ou plusieurs additifs sont ajoutés pendant le procédé.

18 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins un stabilisant est ajouté pendant le procédé.

5           19 - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le stabilisant est choisi parmi les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, parmi les composés phosphorés et parmi leurs mélanges.

10           20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le stabilisant est un mélange de pentaérythrile tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl-propionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite.

21 - Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le stabilisant est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

15           22 - Polyoléfines comportant des groupes acides partiellement neutralisés présentant un indice de fluidité en fondu de 0,001 à 1000 dg/min et une tenue en fondu améliorée caractérisée par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle et par une augmentation de la viscosité dynamique aux basses fréquences de cisaillement.

20           23 - Polyoléfines selon la revendication 22 caractérisées par des agrégats ioniques présentant une forme analogue à celle d'une grappe de raisins dont la taille est comprise entre 10 et 500 nm et dont les raisins ont une dimension inférieure à 50 nm.

25           24 - Utilisation de polyoléfines selon l'une quelconque des revendications 22 et 23 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, pour l'obtention d'objets façonnés par extrusion moussage, thermoformage ou soufflage 3D.

25           25 - Utilisation de polyoléfines selon l'une quelconque des revendications 22 et 23 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans des applications de compatibilisation, de scellage et multicouches.



26 - Procédé d'extrusion moussage, caractérisé en ce que l'extrusion moussage est réalisée de manière consécutive au procédé de préparation des polyoléfines selon les revendications 1 à 21.

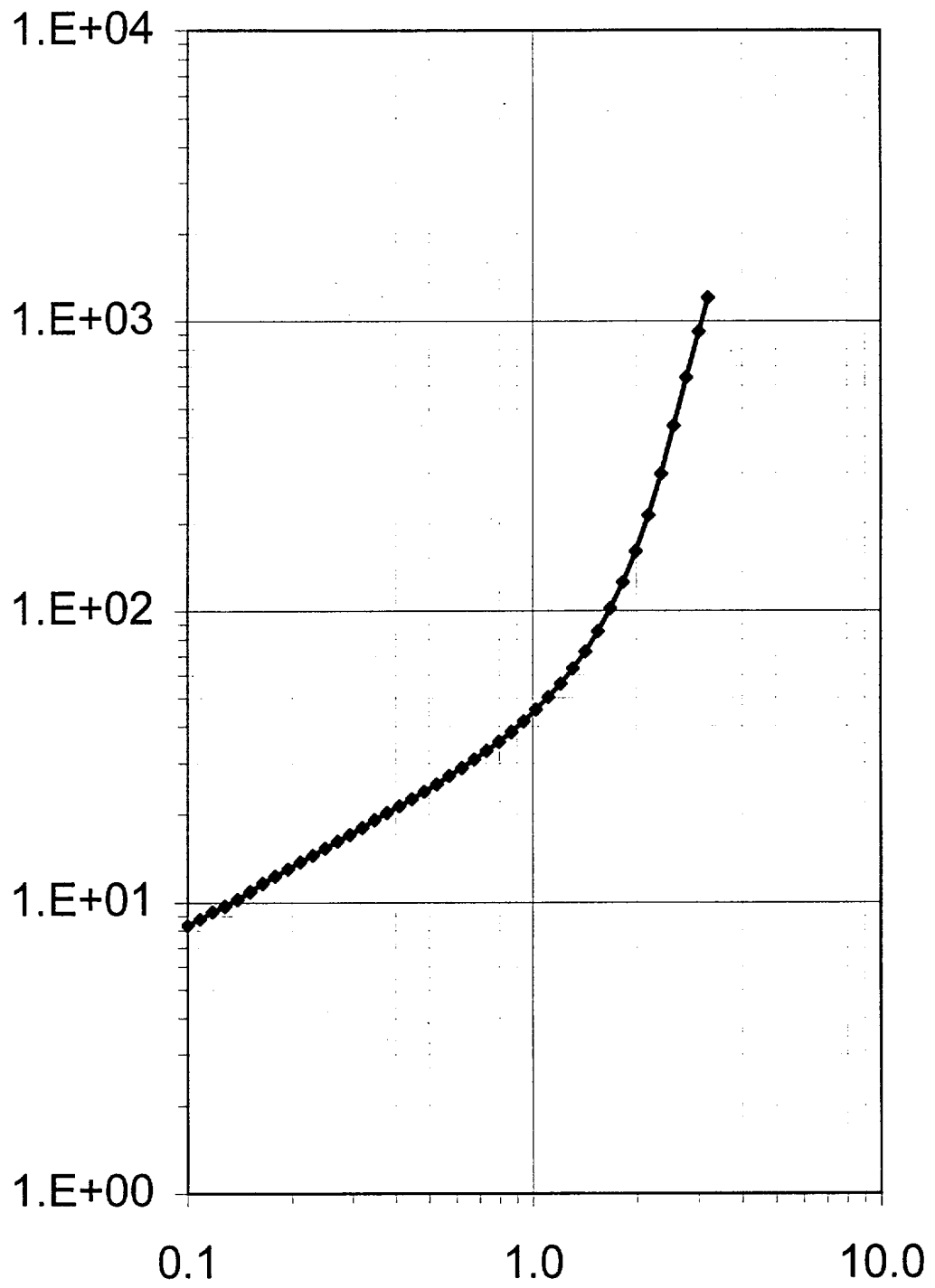
Fig. 1

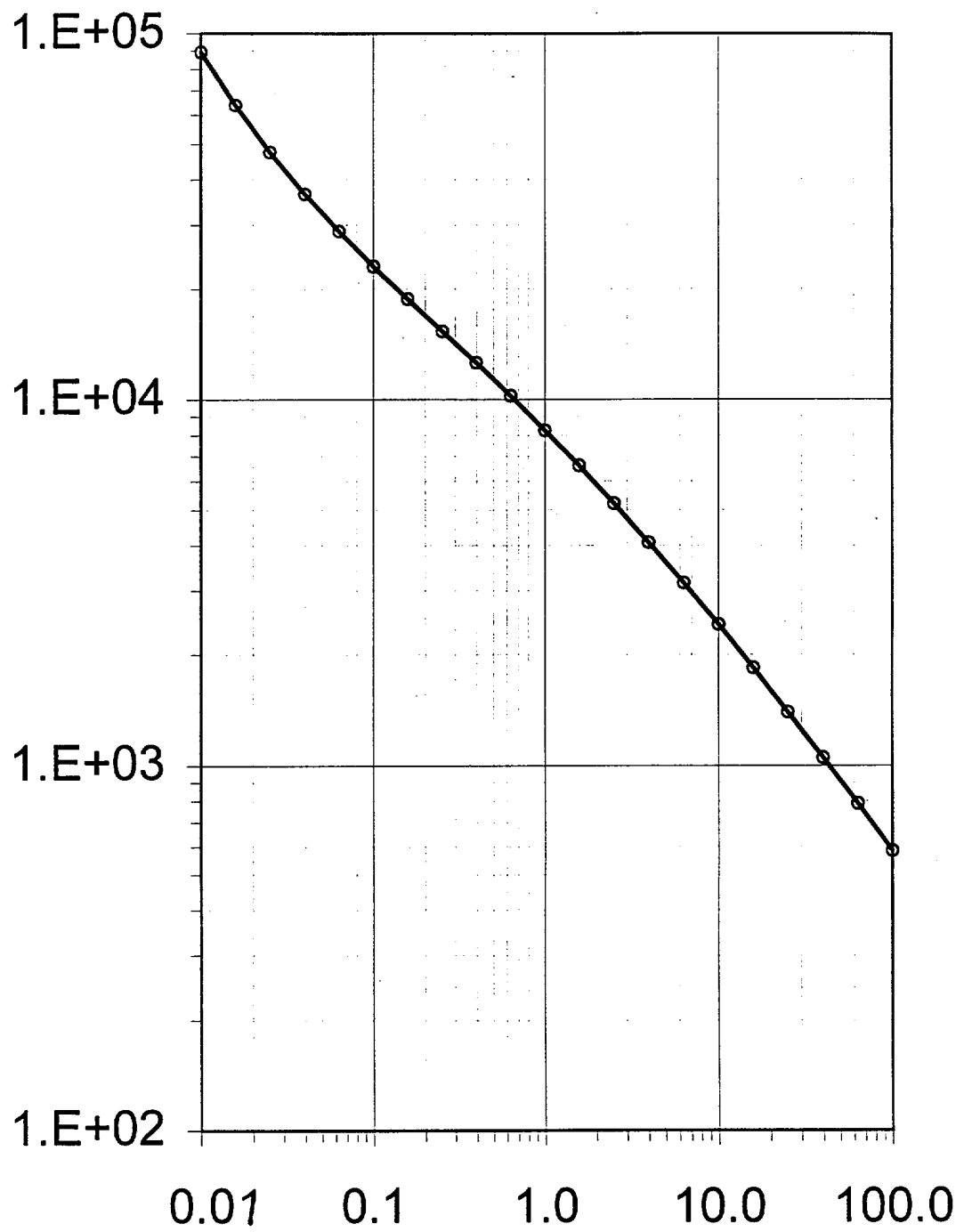
Fig. 2

Fig. 3





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

BO 7429  
BE 9900309

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.7)
X	EP 0 202 921 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 26 novembre 1986 (1986-11-26)  * page 1, ligne 17 - page 4, ligne 1 ; page 4, ligne 15 - page 5, ligne 17 ; page 6, ligne 5, ligne 10, ligne 13 * ---	1-5, 7-18, 22-26	C08F255/02 C08F255/00 C08F8/44 C08F8/46
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 juin 1995 (1995-06-28)	1-20, 22-26	
Y	* page 3, ligne 56 - page 4, ligne 6 ; page 4, ligne 44 - page 5, ligne 7 ; page 3, ligne 1-2 ; page 13, ligne 46 ; exemple 8 ; page 11, ligne 8-19 ; page 9, ligne 29 - 37 ; page 5, ligne 24-56 *	21	
X	EP 0 370 736 A (DU PONT CANADA) 30 mai 1990 (1990-05-30)  * page 2, ligne 42 - page 3, ligne 22 ; page 4, ligne 45 - page 5, ligne 7 ; page 3, ligne 45 - page 4, ligne 10 ; table 1 ; abrégé *	1-5, 7-11,14, 16-18, 22-26	
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) * colonne 15, ligne 4-5 ; revendications 10-12 *	21	
A	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 juin 1998 (1998-06-24)  * revendications 1,8 ; page 2, ligne 23 - page 3, ligne 46 ; exemples 1-5 *	1,3-7,9, 11,14, 16-21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 janvier 2000		Hammond, A	
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-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.**

BO 7429  
BE 9900309

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

05-01-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0202921 A	26-11-1986	JP 61266411 A	26-11-1986
		US 4698395 A	06-10-1987
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A	14-11-1995
		BR 9405248 A	01-08-1995
		CA 2139015 A	28-06-1995
		DE 69420825 D	28-10-1999
		EP 0926171 A	30-06-1999
		JP 7216032 A	15-08-1995
		US 5650468 A	22-07-1997
		US 5969050 A	19-10-1999
EP 0370736 A	30-05-1990	CA 2003614 A	23-05-1990
		DE 68907320 T	23-12-1993
		US 5137975 A	11-08-1992
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A	20-05-1986
		CA 1272832 A	14-08-1990
		DE 3469747 A	14-04-1988
		EP 0138767 A	24-04-1985
		HK 77890 A	05-10-1990
		JP 1893296 C	26-12-1994
		JP 6018936 B	16-03-1994
		JP 60101132 A	05-06-1985
		SG 63090 G	23-11-1990
		US 4649221 A	10-03-1987
		US 4691015 A	01-09-1987
EP 0849318 A	24-06-1998	US 5859104 A	12-01-1999
		AU 4845797 A	25-06-1998
		BR 9706377 A	18-05-1999
		CA 2225141 A	19-06-1998
		CN 1185459 A	24-06-1998
		JP 10176093 A	30-06-1998