

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10435

(54) Procédé de traitement du polypropylène et pastilles de polypropylène obtenues selon ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 23/12; B 29 B 1/03; C 08 K 5/14; D 01 F 6/06.

(22) Date de dépôt..... 15 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA*, 15 juin 1981, n° 273 938.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 17-12-1982.

(71) Déposant : Société dite : KIMBERLY-CLARK CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Michael T. Morman et Tony J. Wisneski.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Claude Rodhain, conseils en brevets d'invention,
30, rue La Boétie, 75008 Paris.

"Procédé de traitement du polypropylène et pastilles de polypropylène obtenues selon ce procédé."

La présente invention concerne des pastilles de polymère de polypropylène possédant des caractéristiques améliorées de traitement pour le filage, l'extrusion et analogue, ainsi que des procédés de fabrication de ces pastilles.

- 5 Il est souhaitable qu'un polymère de polypropylène présentant une bonne capacité de traitement pour la formation de fibres ou de pellicules possède les qualités suivantes:
- 1) L'aptitude à être aminci lors de son ramollissement, sans rupture, ce qui permet un débit élevé de production de fila-
 - 10 ments fins et de pellicules minces qui possèdent une résistance élevée par rapport aux produits non amincis; et
 - 2) L'aptitude à être pompé à travers des canalisations et des tubes capillaires et/ou être aminci sous la forme d'une fibre ou d'une pellicule en nécessitant une quantité
 - 15 minimum d'énergie, ce qui implique une viscosité inférieure de cisaillement et une viscosité longitudinale inférieure pour la masse fondue du polymère.

- Il a été prouvé que la première qualité (aptitude à être aminci) peut être obtenue avec un polymère de polypropylène possédant une distribution serrée de poids moléculaires (définie comme étant le rapport du poids moléculaire moyen du polymère au poids moléculaire moyen du nombre des polymères). La seconde qualité (faible viscosité de cisaillement et faible viscosité longitudinale) est obtenue avec
- 20 un polymère de poids moléculaire moyen de valeur inférieure.

- Les catalyseurs de Zeigler-Natta utilisés actuellement dans la fabrication commerciale du polypropylène produisent des polymères possédant une distribution trop large
- 30 de poids moléculaires, délivrés par le réacteur de polymérisation pour la fabrication de fibres fines ou de pellicules minces. Ainsi un polymère de poids moléculaire moyen de valeur faible délivré par un tel réacteur présenterait la faible viscosité désirée pour son traitement, mais ne pour-
- 35 rait pas être aminci à la valeur désirée. C'est pourquoi les fabricants de polypropylène ont estimé nécessaire de fabriquer un polymère de poids moléculaire moyen possédant

une valeur très élevée, soumis ensuite à une phase de scission moléculaire aléatoire (dégradation thermique ou chimique), qui intrinsèquement retrécit la distribution des poids moléculaires tout en réduisant simultanément le poids moléculaire moyen à la valeur désirée.

Le polypropylène est dégradé chimiquement grâce à l'adjonction de composés qui se décomposent en formant des radicaux libres. Les produits stabilisants chimiques ajoutés au polypropylène en vue d'accroître sa stabilité pour son utilisation finale peuvent créer des perturbations vis-à-vis des produits producteurs de radicaux libres.

Cependant on a trouvé que certains types de produits chimiques fournissant des radicaux libres, tels que les types spécifiques de peroxydes organiques décrits dans le brevet britannique N° 1 442 681 par exemple, sont perturbés de façon minime par les produits stabilisants utilisés habituellement et sont par conséquent des produits dégradants préférés.

Le degré de dégradation, auquel le polymère peut être soumis, est limité cependant par l'incapacité des fabricants de polymères à réaliser des pastilles à partir de polymères possédant une très faible viscosité. C'est pourquoi le spécialiste s'occupe du traitement du polypropylène et fabriquant des pellicules et des fibres se trouve confronté au problème d'avoir à utiliser un polypropylène qui ne convienne pas de façon optimale pour ces applications. Ainsi il a été établi qu'il existe un besoin d'un polymère possédant une propriété de viscosité élevée en vue de la fabrication de pastilles, et une propriété de faible viscosité à des fins de traitement en cours d'utilisation définitive.

Les polymères de polypropylène à faible viscosité, que les spécialistes du traitement souhaitent obtenir, ne peuvent pas être actuellement mis commercialement sous la forme de pastilles par les fabricants de polymères, sans production d'une quantité excessive de "pastilles allongées" (pastilles comportant de longues queues), qui

tendent à obstruer les appareillages des fabricants et des opérateurs de traitement.

Il a été suggéré que la viscosité du polymère puisse être accrue pour le pastillage en faisant fonctionner la pastilleuse à une température située juste au-dessus du point de fusion du polymère de polypropylène de manière à améliorer la coupe des pastilles. Ceci ne peut être réalisé qu'avec un faible débit de sortie de manière à réduire la chaleur produite par les forces de cisaillement dans l'appareillage de pastillage et/ou par refroidissement du polymère fondu - ces deux caractéristiques augmentant considérablement le coût et la complexité du procédé.

Il a été également suggéré que le spécialiste du traitement lors de l'utilisation finale ajoute un produit prodégradant chimique additionnel aux pastilles de polypropylène de manière à réduire la viscosité du polymère pour l'amener au niveau désiré avant la formation des fibres ou des pellicules. Cependant il existe plusieurs inconvénients à cette solution.

- 1) Les prodégradants à base de peroxyde sont des produits présentant des risques d'inflammabilité/d'explosion et requièrent des procédures et un appareillage spéciaux de manipulation;
- 2) Pour être plus efficace, le peroxyde doit être réparti uniformément à l'intérieur du polymère avant de se décomposer et de réagir, sinon il peut en résulter un polymère possédant une viscosité variable avec une distribution de poids moléculaires, même plus large que celle du polymère initial. Le fabricant de polymères, qui dispose d'un appareillage spécialisé et de fins flocons produits par un réacteur plutôt que de pastilles, se trouve dans une meilleure position pour obtenir cette distribution uniforme;
- 3) L'appareillage du spécialiste du traitement peut être endommagé par un polymère à viscosité variable;
- 4) Le peroxyde est plus efficace en tant que produit prodégradant lorsqu'il est bien dispersé avant de réagir; et
- 5) Le peroxyde ajouté aux ou sur les pastilles et non à l'

intérieur de ces dernières agit alors à la manière d'un lubrifiant dans les sections d'alimentation de l'extrudeuse en réduisant le débit de sortie pour une vitesse de rotation donnée.

- 5 L'opérateur de traitement peut également réduire le poids moléculaire en utilisant des températures très élevées pour réaliser la dégradation thermique du polypropylène. Cependant ces températures très élevées conduisent à :
- 10 1) Une durée de vie réduite de l'appareillage;
2) Des limitations du débit de sortie en raison de contraintes de trempe;
3) Une consommation excessive d'énergie;
4) Des environnements dangereux de fonctionnement; et
15 5) Des problèmes d'additifs.

Les problèmes d'additifs comprennent:

- 1) Une dégradation excessive de l'additif, nécessitant d'ajouter au polymère une quantité d'additif plus importante que celle requise dans le produit final;
20 2) Une gamme limitée d'additifs utilisables, requérant l'utilisation d'additifs plus onéreux ou ne présentant pas un optimum; et
3) Obstruction des canalisations et des tubes capillaires en polymère, des filières et analogues par les produits
25 de dégradation.

Il est possible d'obtenir des informations supplémentaires en se référant au brevet indiqué précédemment. Le brevet britannique N° 1 442 681 déposé au nom de Chemie Linz décrit un procédé de préparation du polypropylène incluant une dégradation avec des produits prodégradants à
30 base de peroxyde fournissant un polymère de polypropylène possédant une distribution étroite de poids moléculaires. Le brevet déposé aux Etats Unis d'Amérique sous le N° 3 867 534 au nom de Baba et consorts décrit l'utilisation
35 de peroxydes aliphatiques en tant que produits prodégradants pour le polypropylène et discute des problèmes qui y sont associés, mais suggère d'éviter l'utilisation d'un

- produit prodégradant inaltéré. Le brevet déposé aux Etats Unis d'Amérique sous le N° 3 144 436 au nom de Greene et consorts décrit un procédé permettant de dégrader des polymères stéréo-réguliers incluant l'utilisation d'initiateurs fournissant des radicaux libres. Dans une forme de mise en
- 5 oeuvre, on décrit une méthode à deux phases opératoires, selon laquelle on réalise une injection contrôlée du produit prodégradant dans la zone de fusion de l'extrudeuse. Les brevets déposés aux Etats Unis d'Amérique sous les N° 3 849 241 et 3 978 185 au nom de Buntin et consorts décrivent des procédés de soufflage avec fusion qui sont
- 10 améliorés grâce à une dégradation contrôlée des polymères. Le brevet déposé aux Etats Unis d'Amérique sous le N° 3 755 527 au nom de Keller et consorts décrit de façon analogue les avantages d'une dégradation du polymère.
- 15 La présente invention concerne 1) un procédé à plusieurs paliers ou phases successives de dégradation d'un polypropylène, avec fabrication initiale d'un polymère mis aisément sous la forme de pastilles qui, lorsqu'elles sont chauffées, subissent une dégradation supplémentaire en produisant un polymère de faible viscosité pouvant être trans-
- 20 formé de façon appropriée sous la forme de pellicules et de fibres de haute qualité; et 2) un polymère de polypropylène contenant un produit prodégradant et présent sous la forme de pastilles et analogues obtenues à l'aide dudit procédé.
- 25 La présente invention est basée sur la découverte du fait que, lorsque certains produits chimiques produisant des radicaux libres et qui agissent en tant que produits prodégradants du polypropylène, sont ajoutés au polymère et que l'appareillage de pastillage est mis en oeuvre
- 30 d'une manière spécifique, une partie des produits chimiques résiste au processus de pastillage. Après extrusion sous la forme de pastilles, la réaction est interrompue et le reste du produit prodégradant réagit lors de la nouvelle extrusion produisant un polymère qui se transforme bien et
- 35 fournit des pellicules et des fibres possédant d'excellentes propriétés. Le pourcentage restant exact du produit prodégradant après le pastillage réalisé par le fabricant

varie en fonction de la température de pastillage, du temps de séjour du produit prodégradant à cette température et du type de produit prodégradant, mais est de préférence supérieur à 50 % et égal jusqu'à 90 % du pourcentage ajouté à l'origine. De façon idéale, pour le pastillage, il n'intervient aucune dégradation, mais, du point de vue pratique, une partie du produit prodégradant réagira à l'origine pendant le pastillage. La faible quantité de produit prodégradant réagissant initialement, d'une valeur aussi faible qu'environ 10 %, ne réduit que de façon minimale la viscosité du polymère dans la pastilleuse, tout en permettant la fabrication de pastilles bien formées et d'une haute fluidité. Après le pastillage, une quantité résiduelle du produit prodégradant égale à au moins 0,01 % du poids de polymère est nécessaire pour l'obtention de résultats acceptables. Par conséquent, les avantages d'une méthode d'addition avec dégradation en deux étapes opératoires, décrites ci-dessus en liaison avec l'art antérieur sont conservés, tandis que les inconvénients sont essentiellement éliminés.

Le procédé conforme à l'invention du traitement du polypropylène comporte les phases opératoires suivantes:

- a) fabrication d'un polypropylène possédant un poids moléculaire moyen de valeur élevée,
- 25 b) adjonction audit polypropylène, d'un produit prodégradant produisant des radicaux libres et possédant une durée de demi-vie dans le polypropylène, dépassant une demi-minute à 190,5°C,
- c) pastillage dudit polymère dans des conditions dans lesquelles au moins environ 0,01 % en poids du produit prodégradant reste disponible pour une dégradation supplémentaire après le pastillage.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après prise en référence au dessin annexé, dont la figure est un graphique montrant la relation existant entre le temps de réaction et la viscosité aux températures d'extrusion du

polypropylène avec deux produits prodégradants conformes à l'invention.

Bien que la présente invention va être décrite ci-après en liaison avec des modes de réalisation préférés, on comprendra qu'elle n'y est en aucune manière limitée. Au contraire toute variante, toute modification et tout équivalent entrent, dans leur totalité, dans le cadre de la présente invention.

La présente invention est applicable à la fabrication et au traitement ou à la transformation du polypropylène. Elle est également applicable au traitement de déchets de polypropylène en permettant de les réutiliser pour la formation de pellicules et de fibres. Naturellement, comme cela apparaîtra à l'évidence à l'homme de l'art, les conditions optimales de fonctionnement et les concentrations optimales varient en fonction des propriétés du polymère utilisé et des propriétés définitives désirées par les gens s'occupant du traitement.

Tel qu'il est fabriqué, le polypropylène possède en général un poids moléculaire moyen de valeur élevée se situant dans la gamme entre environ 250.000 et 500.000 et une distribution de poids moléculaires comprise entre environ 10 et 15. Pour la filature et la formation de fibres à grande vitesse, la distribution de poids moléculaires moyens est comprise entre 2,5 et 4,5. Cependant, lorsque le poids moléculaire est réduit à une valeur inférieure à environ 130.000, la résine de polypropylène ne peut pas être aisément transformée dans le commerce pour être mise sous la forme de pastilles. Au lieu de cela, le polymère à faible viscosité produit des pastilles mal formées qui sont difficiles à transporter et à manipuler. C'est pourquoi les fabricants préfèrent que la dégradation du polypropylène intervenant avant la livraison soit limitée pour fournir un poids moléculaire non inférieur à environ 160.000. De nombreux produits prodégradants sont utilisés pour obtenir ce degré de dégradation dans l'appareillage de pastillage et la plupart de ces produits prodégra-

dants réagissent en totalité dans ces conditions et les produits prodégradants à base de peroxyde se décomposent à des vitesses différentes en fonction de la température et de l'environnement. Les vitesses de décomposition sont définies
5 sur la base de durée de la demi-vie.

Conformément à la présente invention, un produit prodégradant produisant des radicaux libres possédant une demi-vie dans le polypropylène dépassant une demi-minute à 190,5°C est ajouté à un polymère de polypropylène de
10 poids moléculaire élevé sous la forme de flocons issus du réacteur, en une quantité suffisante pour obtenir les propriétés finales du polymère souhaitées par les gens traitant ce polymère. S'il est souhaitable d'utiliser un produit prodégradant possédant une demi-vie plus courte
15 ou bien de permettre qu'une quantité plus importante du produit prodégradant subisse sans réagir la phase de pastillage, il est également possible d'injecter le produit prodégradant dans le courant de polymère fondu. Etant donné que le produit prodégradant doit être dispersé de
20 façon uniforme de manière à être le plus efficace possible, il faut effectuer l'injection et la faire suivre d'une phase de mélange. En général, le produit prodégradant ne devrait pas créer de perturbation pour les produits stabilisants habituellement utilisés du polypropylène, et ce
25 réciproquement, et devrait effectivement produire des radicaux libres qui, lors de leur décomposition, déclenchent une dégradation du polypropylène. Le produit prodégradant devrait posséder une demi-vie suffisamment brève aux températures de réextrusion chez le spécialiste traitant le
30 polymère, mais, afin de réagir sensiblement complètement avant d'être évacué, le produit prodégradant doit posséder une demi-vie dans le polypropylène, inférieure à 9 secondes à 288°C, de sorte qu'au moins 99 % du produit prodégradant situé dans les pastilles réagit avant qu'un
35 laps de temps de séjour d'une minute dans l'extrudeuse à cette température se soit écoulé. De tels produits prodégradants comprennent, à titre d'exemple et d'une façon

- aucunement limitative, les produits suivants: la 2,5-di-méthyl 2,5 bis-(t-butylperoxy) hexyne-3 et la 4-méthyl 4-t-butylperoxy-2 pentanone (par exemple les produits commercialisés sous les appellations Lupersol 130 et Lupersol 120 disponibles auprès de la division Lucidol de la société dite Penwalt Corporation), le 3,6,6,9,9-pentaméthyl -3-(éthyl acétate)-1,2,4,5-tétraoxy cyclononane (produit connu dans le commerce sous l'appellation USP-138 et disponible auprès de la société Witco Chemical Corporation), le 2,5-diméthyl - 2,5 bis-(t-butylperoxy) hexane (par exemple le produit désigné sous l'appellation commerciale Lupersol 101) et le 1-3-bis-(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (connu sous l'appellation commerciale Vulcup R et fabriqué par la société dite Hercules, Inc.). Parmi ces produits, les produits Witco USP-138 et Lupersol 130 sont fortement préférés. Des concentrations préférées de produit prodégradant produisant des radicaux libres, se situent dans la gamme allant d'environ 0,01 à 0,4 % en valeur basée sur le poids des polymères. De préférence la pastilleuse fonctionne de manière à retenir au moins 75 % du produit prodégradant ajouté, dans les pastilles. Lorsque le polymère est soumis aux températures d'extrusion par l'utilisateur, la dégradation du polymère reprendra et atteindra la valeur désirée, en réagissant essentiellement complètement pendant le processus de réextrusion. D'une manière générale de telles températures d'extrudeuse sont comprises dans la gamme allant d'environ 238 ° C et 288°C. Sinon, il est possible d'obtenir ces conditions de dégradation dans l'ensemble de la filière d'extrudeuse.
- Dans les exemples suivants, les indices de fusion furent déterminés en utilisant un appareil de mesure de l'indice de fusion (ASTM 1238) fonctionnant à une température de 80,5°C avec un poids de 2160 grammes. On fit chauffer les échantillons jusqu'à l'équilibre pendant une durée de cinq minutes avant l'essai. L'indice de fusion est équivalent au nombre de grammes sortant d'un tube capillaire d'un diamètre de 0,21 cm pendant un intervalle de temps de

10 mn.

EXEMPLES

Exemple 1

On a obtenu dans un réacteur des flocons de poly-
5 propylène possédant un indice de fusion inférieur à 1.
On a ajouté aux flocons 0,275 % en poids de Lupersol 130
et on a réalisé un mélange homogène. Ce mélange fut mis
sous la forme de pastilles dans un appareillage de pastil-
lage fonctionnant à 190,5°C et le temps de séjour fut égal
10 à environ 2 minutes. Les calculs montrent qu'environ 22 %
du peroxyde a réagi. Les pastilles furent testées et s'avé-
rèrent présenter un indice de fusion d'environ 55. Envi-
ron 10 % du produit prodégradant situé dans les pastilles
a réagi dans l'appareil indicateur de l'indice de fusion
15 de sorte que l'indice de fusion réel peut être considéré
comme se situant dans la gamme de 40-45 pour les pastilles.
Ce polymère fut aisément mis sous forme de pastilles et a
fourni des pastilles de polymère équivalentes aux pastilles
normales que l'on trouve dans le commerce.

20 Ces pastilles furent ensuite réextrudées à 238°C
avec un temps de séjour d'environ 3 minutes dans l'extru-
deuse. Le produit extrudé fut ensuite testé et s'avéra
présenter un indice de fusion d'environ 550. Pour vérifier
que la phase d'extrusion à 238°C n'avait pas affecté no-
25 tablement l'indice de fusion, on a réextrudé le produit
extrudé et l'indice de fusion passa de 550 à 580. Ainsi
environ 95 % de l'accroissement de l'indice de fusion
était dû à la présence du produit prodégradant dans les
pastilles et environ 5 % de l'accroissement de l'indice
30 de fusion était dû à l'action de l'extrudeuse.

Exemple 2

On a utilisé les mêmes flocons et le même appareil-
lage que dans l'exemple 1, à ceci près que l'on a ajouté
0,3 % de Lupersol 130 aux flocons. Il s'est avéré que les
35 pastilles présentaient un indice de fusion de 45-50. Lors
de la réextrusion, le produit extrudé s'est avéré présenter
un indice de fusion égal à environ 660. Comme dans l'exem-

ple 1, la coupe des pastilles était commercialement acceptable.

Exemple 3

On a appliqué aux flocons le produit dénommé Witco
5 Chemical USP 138 en une concentration de 0,35 % en poids.
Le mélange fut extrudé à 190,5°C, moyennant un temps de
séjour d'environ 2 minutes dans l'extrudeuse. L'indice de
fusion de l'échantillon extrudé s'est avéré être égal à
environ 15. L'échantillon fut réextrudé à 251,7°C moyen-
10 nant un temps de séjour de 3 mn, et l'indice de fusion s'
est avéré être égal à 215. Les flocons sans adjonction de
peroxyde, mais traités de la manière indiquée ci-dessus,
présentaient un indice de fusion égal à 1,7.

Exemple 4

15 On a mélangé 2 % de Lupersol 130 à des pastilles
de polypropylène disponibles dans le commerce et identi-
fiées sous l'appellation Hercules PC-973. Ce mélange fut
ensuite extrudé à 170°C avec un temps de séjour d'une mi-
nute. Des calculs ont montré que 98 % du peroxyde restait
20 inaltéré dans le produit extrudé. On mélangea alors diffé-
rents pourcentages du produit extrudé possédant une concen-
tration donnée de peroxyde à des pastilles de polypropylène.
Une quantité équivalente calculée de peroxyde pur fut
ajoutée aux autres pastilles. Le mélange "concentré"/poly-
25 propylène et le mélange polypropylène/peroxyde liquide fu-
rent extrudés dans une extrudeuse connue sous le nom de
Brabender à 240,5°C avec un temps de séjour de 7 mn. On a
déterminé les viscosités μ , en unités correspondant à 10^{-1}
Pa.s, à la sortie de la pointe de la filière d'extrudeuse
30 et on les a représentées sur la figure 1 en fonction du
temps de séjour décompté en minutes. On peut voir que ces
viscosités sont équivalentes.

Ainsi la présente invention comporte des concen-
trés de produit prodégradant, qui peuvent être ajoutés
35 à des pastilles ne contenant pas de produit prodégradant,
de manière à obtenir les résultats souhaités. Des concen-
trations allant jusqu'à 5 % en poids de produit prodégra-

dant peuvent être obtenues aisément et des concentrations élevées sont possibles.

Bien que l'on ne désire en aucune manière limiter l'invention à une théorie particulière, on peut formuler l'importance de certaines caractéristiques des produits prodégradants. A partir des déterminations de la demi-vie, on peut voir que les coefficients k de la vitesse de réaction à demi-vie suivent approximativement la loi d'Arrhenius, comme suit:

$$\ln k = - \frac{19.700}{T} + 40,4 \text{ pour le produit Lupersol 130}$$

$$\ln k = - \frac{19.700}{T} + 41,6 \text{ pour le produit Lupersol 101}$$

dans laquelle k est le coefficient de la vitesse de réaction à demi-vie dans le polypropylène, en mn^{-1} , et T est la température en $^{\circ}\text{K}$.

Une fois k déterminé, on peut utiliser la relation suivante pour déterminer la quantité de produit prodégradant n'ayant pas participé à la réaction, au bout d'un intervalle de temps donné:

$$\frac{C_A}{C_{A^0}} = e^{-kt}$$

dans laquelle C_A est la concentration du produit prodégradant n'ayant pas participé à la réaction, C_{A^0} est la concentration initiale du produit prodégradant et t est le temps de la réaction en minutes.

A titre d'exemple, au bout d'une minute à 210°C (483°K), 50 % du Lupersol 130 initial n'auraient pas réagi, ce qui est à comparer à un pourcentage de seulement 10 % de Lupersol 101 qui n'auraient pas réagi dans les mêmes conditions.

En outre on peut voir que la viscosité du polymère sortant d'une partie de l'appareillage peut être prévue conformément à la relation suivante:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu^0} + KC_R$$

dans laquelle μ est la viscosité du polymère sortant de l'appareillage après avoir subi la dégradation chimique, μ^0 est la viscosité que le polymère posséderait à la sortie sans dégradation chimique, K est le coefficient de rendement de la dégradation chimique, et C_R est la quantité de produit prodégradant ayant réagi, à la sortie.

Etant donné que l'on a la relation $C_R = C_{A^0} - C_A$, en combinant les relations ci-dessus on obtient l'équation suivante:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu^0} + K C_A (1 - e^{-kt})$$

Ainsi pour un produit ($K C_{A^0}$) constant, la viscosité finale du polymère sera la même au bout d'un long temps de réaction, indépendamment du produit prodégradant utilisé. Cependant la relation entre la viscosité et le temps dépendra du coefficient k de la vitesse de réaction à demi-vie. Par exemple la figure est un graphique représentant la variation de la viscosité du polymère de polypropylène sortant en fonction du temps, et ce sur la base d'une valeur de $K C_A$ égale à $5.10^{-4} \text{ (Pa.s)}^{-1}$ (une valeur typique par exemple pour le Lupersol 130 ou 101) et d'une viscosité initiale du polymère de 1000 Pa.s, le processus de pastillage/extrusion étant effectué à une température de 201,7°C. Ceci démontre que la viscosité "de pastillage" de l'échantillon de Lupersol 130 est égale au double de celui de l'échantillon de Lupersol 101 pour une gamme de durées normales de pastillage comprise entre 1 et 3 minutes, bien que les viscosités définitives soient approximativement les mêmes.

Pour un produit prodégradant possédant une durée de demi-vie brève, la viscosité du polypropylène à la sortie d'une pastilleuse à 201,7°C au bout d'un temps de séjour de 1 minute est égale seulement à 67 % de la viscosité que l'on obtiendrait si l'on utilisait le Lupersol 101 et, seulement à 30 % de celle que l'on obtiendrait si l'on utilisait du Lupersol 130. C'est pourquoi on préfère ce dernier, bien qu'il soit possible d'en utiliser

d'autres.

Bien que, dans le cas du Lupersol 130, environ 50 % du produit prodégradant puisse subsister après le pastillage, ce qui est dû au fait que le niveau initial d'addition est très bas, la manipulation du polymère ne présente qu'un faible risque ou même aucun risque. Après la réextrusion, il ne reste sensiblement plus de produit prodégradant étant donné que les conditions typiques de traitement incluent une température d'au moins 237,8°C, pour laquelle le coefficient à demi-vie du Lupersol 130 est supérieur à 6 mn⁻¹. Avec un temps de séjour de seulement 2,5 minutes dans l'appareillage, par exemple seulement 0,000017 % du peroxyde contenu dans les pastilles subsisterait dans le produit extrudé. Par exemple si les pastilles de polypropylène possédaient 0,2 % de Lupersol 130 introduit par le fabricant, l'appareillage d'extrusion de l'opérateur effectuant le traitement fonctionnerait à 237,8°C et le temps de séjour dans l'extrudeuse serait de 2,5 minutes et la concentration de Lupersol 130 dans le polymère sortant de l'extrudeuse serait inférieure à 1 partie par billion

Ainsi il apparait que la présente invention permet d'obtenir une composition de polymère conservant une possibilité de pastillage aisé pour les fabricants de polymères, tout en améliorant de façon importante les possibilités d'utilisation de ce polymère par l'opérateur effectuant le traitement, et fournit un procédé de fabrication de ce matériau, qui satisfait entièrement aux objectifs, buts et avantages indiqués précédemment. Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des modes de réalisation spécifiques, il est évident que toutes les alternatives, modifications et variantes apparaîtront évidentes au spécialiste de la technique à la lumière de la description précédente et c'est pourquoi lesdites alternatives, modifications et variantes font partie intégrante du cadre de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement du polypropylène, caractérisé en ce qu'il comprend des phases opératoires consistant à

- a) produire un polypropylène possédant un poids moléculaire moyen de valeur élevée,
- b) ajouter au polypropylène un produit prodégradant produisant des radicaux libres et possédant une durée de demi-vie dans le polypropylène dépassant une demi-minute à 190,5°C
- c) mettre sous forme de pastilles ledit polymère dans des conditions dans lesquelles au moins environ 0,01 % en poids de produit prodégradant reste disponible pour une dégradation ultérieure après le pastillage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il inclut la phase opératoire supplémentaire consistant à extruder le polymère mis sous forme de pastilles dans des conditions telles que le produit prodégradant subsistant réagit essentiellement complètement en fournissant un polymère de propylène de faible viscosité, convenant pour la formation de pellicules et de fibres.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polypropylène possède un poids moléculaire moyen se situant dans la gamme allant d'environ 250000 à 500000 et une distribution des poids moléculaires comprise entre environ 10 et 15, avant adjonction dudit produit prodégradant.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit prodégradant est ajouté en une quantité comprise entre environ 0,01 et 0,4 % du poids de polymère et que la partie restante correspond à une concentration allant jusqu'à 75 % du produit prodégradant.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère de propylène possède un poids moléculaire moyen se situant dans la gamme comprise entre environ 60000 et 130000, avec une distribution des poids moléculaires comprise entre environ 2,5 et 4,5, après que ledit produit prodégradant ait réagi essentiellement complètement.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit prodégradant est choisi parmi le groupe comprenant la 2,5-diméthyl-2,5 bis-(t-butylperoxy)-hexyne-3 et le 3,6,6,9,9 - pentaméthyl-3-(éthyl acétate)-1,2,4,5 - tétraoxy cyclononane.

5 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ladite partie restante correspond à un pourcentage allant jusqu'à 90 % du produit prodégradant.

10 8. Procédé de traitement du polypropylène, caractérisé en ce qu'il comporte les phases opératoires suivantes consistant à

- a) produire un polypropylène possédant un poids moléculaire moyen se situant dans la gamme allant d'environ 250.000 à 500.000 et une distribution des poids moléculaires comprise entre environ 10 et 15,
- 15 b) ajouter audit polypropylène un produit prodégradant choisi parmi le groupe incluant le 2,5-diméthyl - 2,5-bis-(t-butylperoxy) hexyne-3 et le 3,6,6,9,9-pentaméthyl-3-(éthyl acétate)-1,2,4,5-tétraoxy cyclononane en une quantité comprise entre environ 0,01 et 0,7 % du poids de polymère,
- 20 c) à mettre sous forme de pastilles ledit polypropylène contenant le produit prodégradant dans des conditions dans lesquelles au moins environ 75% dudit produit prodégradant reste sans avoir réagi après l'opération de pastillage.

25 9. Pastilles de polypropylène, caractérisées en ce qu'elles contiennent un produit prodégradant n'ayant pas réagi, constituant une source de radicaux libres et possédant une durée de demi-vie dans le polypropylène dépassant une demi-minute à 190,5°C.

30 10. Pastilles de polypropylène selon la revendication 9, caractérisées en ce que le produit prodégradant est choisi parmi le groupe se composant de la 2,5 bis-(t-butylperoxy) hexyne-3 et du 3,6,6,9-pentaméthyl-3-(éthyl acétate)- 1,2,4,5-tétraoxy cyclononane et est présent en une quantité égale à au moins 0,01% comptée par rapport au poids de polymère.

