

Brevet N° 35577 GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du 8 octobre 1984
 Titre délivré : 11 JUIN 1986



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

MONTEFINA S.A., Zoning Industriel, B-6520 Feluy, représentée (1)
 par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg,
 agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce huit octobre mil neuf cent quatre-vingt-quatre (3)
 à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
 Films en polypropylène expansé et procédé pour les préparer. (4)

C087 / C08L

2. la délégation de pouvoir, datée de Feluy le 2 octobre 1984
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le huit octobre mil neuf cent quatre-vingt-quatre

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 Monsieur Jean-Noël BERTRAND (5)
 Clos Saint-Georges 2
 B-1970 Wezembeek-Oppem

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) / déposée(s) en (7) /
 le / (8)

au nom de / (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)
 Ife mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :



à 15,00 heures

Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes.
 p. d.

M E M O I R E D E S C R I P T I F
DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION
AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

MONTEFINA S.A.

Films en polypropylène expansé et procédé
pour les préparer.

MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

la Société dite : MONTEFINA S.A.

pour

Films en polypropylène expansé et procédé pour leur préparation.

Inventeur : Monsieur Jean-Noël M. Bertrand

La présente invention se rapporte à des films en polypropylène expansé, plus spécialement en polypropylène cristallin expansé. Elle concerne aussi un procédé pour la préparation de ces films qui se caractérisent par des propriétés physiques améliorées.

Le polypropylène expansé offre de nombreux avantages par rapport au polypropylène non expansé. C'est ainsi

que les objets en polypropylène expansé présentent un gain de poids qui peut atteindre 20 à 25 %. De plus, l'impression sur du polypropylène expansé peut s'effectuer facilement, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un prétraitement de la surface à imprimer.

Cependant, les films fabriqués jusqu'à présent en polypropylène expansé présentent certains inconvénients. C'est ainsi que leur résistance mécanique, notamment la résistance à la traction, n'est pas très élevée. D'autre part, la densité des films en polypropylène expansé n'est pas toujours homogène et présente, d'un point à l'autre, des variations pouvant atteindre 10 %.

Ces inconvénients constituent des limitations pour le développement commercial des films en polypropylène expansé. On voit donc qu'il est nécessaire de pouvoir disposer de films en polypropylène expansé présentant de meilleures qualités.

La présente invention a pour objet des films en polypropylène expansé dont les propriétés mécaniques sont améliorées. Elle a aussi pour objet des films en polypropylène expansé possédant une température de cristallisation élevée. Un autre objet de l'invention est constitué par des films en polypropylène cristallin, expansé, de densité uniforme.

Les films en polypropylène expansé de la présente invention sont caractérisés par une densité uniforme \underline{d} comprise entre $4,25 \cdot 10^{-6}$ et $6,50 \cdot 10^{-6}$ Newton /mm³, une température de cristallisation comprise entre 115 et 135°C et un module d'élasticité \underline{Me} exprimé en Newton/mm² tel que le rapport $\underline{Me} : \underline{d}$ est compris entre $1,6 \cdot 10^8$ et $2,0 \cdot 10^8$ mm.

On obtient les films de l'invention au départ d'une composition contenant essentiellement du polypropylène isotactique, un agent modifiant la vitesse de cristallisation, un agent gonflant et éventuellement un agent nucléant agissant au niveau de l'expansion.

Eien que l'on puisse préparer les films de l'invention au départ d'un copolymère de propylène avec une quantité moindre d'une alpha-oléfine pouvant contenir jusque 6 atomes de carbone, on utilise de préférence un homopolymère isotactique, les films obtenus au départ de cet homopolymère présentant de meilleures caractéristiques physiques. Afin d'augmenter le nombre de noyaux de cristallisation dans le polypropylène, on introduit et on disperse dans le polymère un agent qui accroît la vitesse de cristallisation. On utilise cet agent en une quantité qui peut varier entre environ 500 ppm et 5.000 ppm, calculée sur le poids de polymère. A titre d'exemples d'agents améliorant la vitesse de cristallisation, on peut citer le dibenzylidène sorbitol, le benzoate de sodium, le sel sodique du phosphate de bis(4-tertbutylphénol) ou encore un mélange constitué d'un acide aromatique monocarboxylique ou d'un acide aliphatique polycarboxylique et d'un silicate ou aluminosilicate d'un métal du groupe I ou II du système périodique. Ce type d'agent de cristallisation est décrit dans la demande de brevet européen 85968 au nom de la Demanderesse.

L'agent gonflant peut être du type généralement utilisé pour la production de polypropylène expansé. A titre d'exemples, on citera l'acide citrique, les mélanges d'acide citrique et de bicarbonate alcalin ou d'ammonium, l'azodicarbonamide, le diazoaminobenzène, l'azo-bis-isobutyronitrile et similaires. L'agent gonflant peut contenir un ou plusieurs additifs, comme par exemple un additif abaissant sa température de décomposition.

La quantité d'agent gonflant utilisée dépend de la nature de ce dernier ainsi que de la densité désirée pour le polypropylène expansé. Elle est généralement comprise entre environ 0,2 et 0,7 partie pour 100 parties en poids de polymère et elle peut être facilement déterminée par l'homme de métier. On a cependant observé que, pour une

même quantité d'agent gonflant, la densité d'un film expansé de la présente invention est moindre que celle d'un film similaire obtenu au départ d'un polypropylène ne contenant pas d'agent améliorant la vitesse de cristallisation.

Afin de réduire la dimension moyenne des cellules formées dans le polypropylène expansé, il peut être avantageux d'incorporer aussi dans le polymère un agent nucléant, agissant au niveau de l'expansion. Il consiste le plus souvent en une matière inorganique solide, finement divisée. Grâce à cet additif, l'agent gonflant forme des cellules uniformément et finement réparties dans le polymère.

Les compositions peuvent aussi contenir des additifs usuels, comme par exemple des colorants, des agents anti-feu, des antioxydants et des agents antistatiques.

Ces compositions permettent de préparer, en utilisant des techniques usuelles et bien connues de l'homme de métier, des films dont la densité est généralement comprise entre environ $4,25$ et $6,50 \cdot 10^{-6}$ Newton/mm³, en fonction de la quantité d'agent gonflant mise en oeuvre. Il a été observé que les films ont une densité uniforme, les variations d'un point à l'autre du matériau ne dépassant 2 à 3 %. De plus, les films sont particulièrement homogènes.

Les films en polypropylène cristallin expansé de l'invention se caractérisent aussi par le taux de cristallisation élevé, qui résulte d'une grande vitesse de cristallisation. On détermine cette propriété en effectuant une mesure de la température de cristallisation, qui est la température à laquelle la vitesse de cristallisation est maximum. On effectue cette mesure en utilisant la méthode dite DSC (differential scanning calorimetry). A cet effet, on chauffe le matériau à examiner jusqu'à environ 180°C, puis on le laisse refroidir. Au départ, la libération des calories s'effectue de façon régulière, puis, lorsque la cristallisation réapparaît, la quantité de calories libérées augmente. La température à laquelle cette libération

de calories est maximale est appelée température de cristallisation. Les matériaux de l'invention ont une température de cristallisation de l'ordre de 115° à 135°C et qui est le plus souvent comprise entre environ 115° et 130°C et qui dépend de l'agent modificateur de vitesse de cristallisation qui a été utilisé et de la vitesse de refroidissement adoptée.

Une autre caractéristique particulièrement intéressante des films de l'invention est leur résistance mécanique. Des essais comparatifs ont notamment montré que ces films possédaient un module d'élasticité supérieur d'au moins 20 % à celui de films de même densité obtenus au départ de polypropylène ne contenant pas d'agent améliorant la vitesse de cristallisation. Ce module d'élasticité dépend de la densité du film. Pour cette raison, on caractérise les films de l'invention par le rapport existant entre le module d'élasticité d'un film (exprimé en Newton/mm²) et sa densité (en Newton/mm³). Ce rapport est généralement compris entre $1,6 \cdot 10^8$ et $2,0 \cdot 10^8$ mm. De même, la résistance à la traction à 5 % d'élongation et la résistance à la traction à la rupture sont supérieures avec les films de l'invention. Avec des films ayant une densité de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{-6}$ à $4,7 \cdot 10^{-6}$ Newton/mm³, qui est une densité la plus courante pour ces matériaux, la résistance à la traction à 5 % d'élongation du film est de l'ordre de 10,75 à 11,25 Newton/mm² tandis que la résistance à la rupture varie entre environ 11 et 11,5 Newton/mm². Ces déterminations sont effectuées en utilisant la norme ASTM D.882 A.

Ces caractéristiques et particularités des films de l'invention ressortiront des exemples donnés ci-après à titre d'illustration et ne comportant aucun caractère limitatif.

Exemple 1 :

On a préparé des films en polypropylène expansé à partir de polypropylène et de 0,5 % en poids d'un mélange constitué d'acide citrique (5 parties en poids) et de bicarbonate sodique (3 parties en poids) en tant qu'agent gonflant.

On a utilisé divers types de polypropylène, à savoir :

- du polypropylène isotactique, ne contenant pas d'agent améliorant la vitesse de cristallisation (ou polypropylène P1);
- du polypropylène obtenu par mélange de P1 avec 0,3 % en poids d'un mélange d'acide adipique et de zeolite 4A (rapport pondéral 1:3), ce polypropylène amélioré étant désigné P2;
- du polypropylène obtenu par mélange de P1 avec 0,3 % en poids de dibenzylidène sorbitol, ce mélange étant désigné P3;
- du polypropylène obtenu par mélange de P1 avec 0,3 % en poids de phosphate sodique de bis(4-tert.butylphénol), ce mélange étant désigné P4.

Le polypropylène P1 est en dehors du cadre de l'invention et est donné à titre comparatif.

On a déterminé la température de cristallisation de ces différents types de polypropylène, en les chauffant à température de 180°C puis en laissant refroidir. Pour certains d'entr'eux, on a effectué la détermination à différentes vitesses de refroidissement. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 1.

Tableau 1.

| <u>Type de polypropylène</u> | <u>Vitesse de refroidissement (°C par minute)</u> | <u>Température de cristallisation (°C)</u> |
|------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| P1 | 20 | 103,7 |
| | 10 | 108,2 |
| | 5 | 112,1 |
| P2 | 20 | 122,1 |
| | 10 | 127,4 |
| | 5 | 130,7 |
| P3 | 20 | 115,8 |
| P4 | 20 | 122,7 |

On a préparé des films d'une épaisseur d'environ 0,2 mm, par la technique de la gaine soufflée. On a utilisé diverses compositions, chacune d'elles contenant un des polypropylènes P1 à P4 ci-dessus, et on a fait varier la quantité d'agent gonflant suivant le type de polypropylène utilisé afin d'obtenir des films ayant une densité de $4,61 \cdot 10^{-6}$ Newton/mm³.

On a déterminé le module d'élasticité d'après la méthode ASTM D.882 A. On a également déterminé la résistance à la traction à 5 % d'élongation, la résistance à la rupture, l'élongation à la rupture.

Les résultats sont repris dans le tableau 2. ci-après.

Tableau 2.

| <u>Type de polypropylène</u> | <u>Densité (10⁻⁶ Newton/mm³)</u> | <u>Résistance à la traction à 5 % d'élongation (Newton/mm²)</u> | <u>Résistance à la traction à la rupture (Newton/mm²)</u> | <u>Elongation à rupture (en %)</u> | <u>Module d'élasticité/densité (en 10⁸ mm)</u> |
|------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| P1 | 4,61 | 9,43 | 10 | 18,5 | 1,39 |
| P2 | 4,61 | 11,16 | 11,40 | 16,0 | 1,86 |
| P3 | 4,61 | 10,82 | 10,98 | 16,5 | 1,71 |
| P4 | 4,61 | 11,02 | 11,52 | 15,5 | 1,92 |

Exemple 2 :

Cet exemple montre que, avec la même quantité d'agent gonflant, la densité des films en polypropylène isotactique expansé contenant un agent améliorant la vitesse de cristallisation est inférieure à celle de films similaires obtenus au départ de polypropylène isotactique ne contenant pas cet agent.

Pour la préparation de ces films, on a utilisé 0,4 % d'azodicarbonamide en tant qu'agent gonflant.

Les résultats sont repris dans le Tableau 3.

Tableau 3.

| <u>Type de polypropylène</u> | <u>Densité</u> (10^{-6} Newton/mm ³) |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|
| P1 | 6,62 |
| P2 | 4,92 |
| P3 | 5,93 |
| P4 | 5,89 |

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

- 1) Films en polypropylène expansé, caractérisés en ce qu'ils ont une densité uniforme d comprise entre $4,25 \cdot 10^{-6}$ et $6,50 \cdot 10^{-6}$ Newton/mm³, une température de cristallisation comprise entre 115°C et 135°C et un module d'élasticité Me exprimé en Newton/mm² tel que le rapport Me/d est compris entre $1,6 \cdot 10^8$ et $2,0 \cdot 10^8$ mm.
- 2) Films selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils ont une température de cristallisation comprise entre 115°C et 130°C.
- 3) Films selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés en ce qu'ils ont une densité comprise entre $4,5 \cdot 10^{-6}$ et $4,7 \cdot 10^{-6}$ Newton/mm³.
- 4) Films selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils ont une résistance à la traction à 5 % d'élongation comprise entre 10,75 et 11,25 Newton/mm².

- 5) Films selon la revendication 3, caractérisés en ce qu'ils ont une résistance à la rupture comprise entre 11,0 et 11,5 Newton/mm².