

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 562 546

②1 N° d'enregistrement national :

84 05549

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 8/48, 210/16; B 29 C 47/00, 47/02,
49/04; C 08 J 5/00 // B 29 K 23:00; B 29 L 22:00, 23:00,
31:34.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 avril 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 11 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : BP CHIMIE, société anonyme. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean Jacques Khulburger et Michel Cor-
donnier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Dominique Lassalle.

⑤4 Procédé de traitement de polyéthylène de basse densité linéaire destiné à la fabrication par extrusion de corps
creux, tubes et gaines.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de traitement
de copolymères d'éthylène de type polyéthylène de basse
densité linéaire, de densité comprise entre 0,900 et 0,935 en
présence de peroxyde organique, générateur de radicaux libres,
procédé caractérisé en ce que les copolymères mis en œuvre
ont un indice de fluidité (IF_{2,16} supérieur à 3 g/10 minutes, un
paramètre d'écoulement n_1 compris entre 20 et 40 et un indice
de polydispersité P_1 compris entre 2,7 et 4,7 et en ce que ces
copolymères sont traités thermomécaniquement à l'état fondu,
en présence de peroxyde organique en quantité comprise
entre 0,05 et 1 % en poids, de telle sorte que les copolymères
traités présentent un paramètre d'écoulement n_2 tel que le rap-
port n_2/n_1 est compris entre 2,3 et 4, un indice de polydispersi-
té P_2 tel que le rapport P_2/P_1 est compris entre 1,1 et 1,3 et
un taux de gel nul.

Les copolymères ainsi traités sont particulièrement aptes à
la fabrication par extrusion ou extrusion-soufflage de corps
creux, tubes, gaines et isolants pour câble et fil électrique.

FR 2 562 546 - A1

L'invention a pour objet un procédé de traitement de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures de type "polyéthylène de basse densité linéaire" (PEBDL), procédé destiné à conférer à ces copolymères une aptitude particulière à la transformation en corps creux, tubes, gaines et isolants pour câble et fil électrique, à l'aide de machines et dans les conditions utilisées couramment pour les transformations par extrusion du polyéthylène haute densité (PEHD).

Il est bien connu de fabriquer ces PEBDL par copolymérisation de mélanges d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines supérieures à titre de comonomère. Les copolymères ainsi obtenus contiennent de 4 à 25 % en poids d'alpha-oléfines supérieures et possèdent une densité comprise entre 0,900 et 0,935. Ils présentent une structure moléculaire caractérisée par des branchements relativement courts qui sont répartis statistiquement le long de la chaîne moléculaire et dont la nature est fonction du ou des comonomères utilisés. Ces PEBDL peuvent avoir un indice de branchement généralement supérieur à 0,95, l'indice de branchement d'un polyéthylène ou d'un copolymère d'éthylène et d'une ou plusieurs alpha-oléfines supérieures étant mesuré par le rapport entre sa viscosité intrinsèque déterminée en solution dans le trichlorobenzène et la viscosité intrinsèque calculée d'un polyéthylène de structure parfaitement linéaire et de masse moléculaire en poids identique, mesurée par chromatographie par perméation sur gel.

Par rapport aux polyéthylènes de basse densité, obtenus par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression, dits "polyéthylènes haute pression" (PEHP), dont la structure moléculaire présente des branchements longs et dont l'indice de branchement est généralement de l'ordre de 0,6 à 0,7, les PEBDL transformés en objets finis possèdent de nombreux avantages :

- une rigidité supérieure à densité égale,
- une résistance mécanique à chaud supérieure,
- une résistance à la fissuration sous tension et, en particulier, en présence d'un agent tensioactif, considérablement améliorée,
- une meilleure résistance à la chute,

- une meilleure résistance à l'éclatement lorsqu'ils sont transformés en tube,
- une température de ramollissement supérieure.

Toutefois, il est connu que la transformation des PEBDL en objets finis présente généralement quelques difficultés lors de leur mise en oeuvre, en raison notamment d'un fluage excessif et d'une faible résistance de ces copolymères à l'état fondu, ainsi qu'en raison de leur faible viscosité en élongation. Il en résulte que ces PEBDL sont peu aptes à l'obtention d'objets finis de qualité uniforme, selon les techniques de mise en oeuvre utilisées couramment pour la transformation des polyéthylènes de type PEHD.

Il est également connu que les PEBDL présentent généralement une répartition des masses moléculaires relativement étroite, caractérisée par un indice de polydispersité (P) et un paramètre d'écoulement (n) ayant des valeurs faibles, ce qui a pour conséquence de réduire les possibilités de transformation de ces copolymères.

Il a déjà été proposé, en particulier, un procédé de traitement des copolymères de type PEBDL, permettant de les rendre aptes à la transformation en film, notamment dans les conditions de mise en oeuvre utilisées couramment pour la transformation du PEHP, et d'améliorer la transparence des films obtenus sans altérer leurs propriétés mécaniques. Ce procédé consiste à traiter thermomécaniquement à l'état fondu des PEBDL particuliers, en présence d'un peroxyde organique en quantité telle que le copolymère traité présente un indice de branchement compris entre 0,8 et 0,95 et un taux de gel nul. Dans un tel procédé, le PEBDL mis en oeuvre présente un indice de fluidité ($IF_{2,16}$), mesuré sous 2,16 kg, relativement faible, généralement inférieur à 3 g/10 minutes, et la quantité engagée de peroxyde organique reste habituellement peu importante, par exemple inférieure à 0,1 % en poids par rapport au copolymère. Ces conditions sont liées aux propriétés particulières du copolymère traité, requises en vue de la fabrication de film à paroi mince de résistance mécanique suffisante, ces propriétés étant notamment caractérisées

par un indice de fluidité faible, une répartition des masses moléculaires relativement étroite et un taux de gel nul.

Les PEBDL particuliers traités selon ce procédé ne peuvent cependant pas convenir parfaitement à la transformation
5 par extrusion sous forme de corps creux, tubes, gaines et isolants pour câble et fil électrique, car cette transformation exige la mise en oeuvre de copolymères de répartition des masses moléculaires large. En effet, les PEBDL de répartition des masses moléculaires étroite conduisent généralement, lors de
10 cette transformation par extrusion, à des objets finis de paroi non uniforme et de surface rugueuse, dite en "peau de requin".

Il a été maintenant trouvé un procédé de traitement de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, de type PEBDL, améliorant leur aptitude à la transformation par extru-
15 sion en corps creux, tubes, gaines et isolants pour câble et fil électrique, ce procédé ayant notamment pour effet d'élargir considérablement la répartition des masses moléculaires de ces copolymères, sans toutefois provoquer la formation de gels.

L'invention concerne donc un procédé de traitement de
20 copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, à l'état fondu, en présence de peroxyde organique, générateur de radicaux libres, ces copolymères étant de type "polyéthylène de basse densité linéaire" (PEBDL) et ayant une densité comprise entre 0,900 et 0,935, procédé caractérisé en ce que les copolymères mis
25 en oeuvre ont un indice de fluidité ($IF_{2,16}$) supérieur à 3 g/10 minutes et, de préférence, compris entre 3,1 et 10 g/10 minutes, un paramètre d'écoulement (n_1) compris entre 20 et 40, et un indice de polydispersité (P_1) compris entre 2,7 et 4,7, et en ce que ces copolymères sont traités thermomécaniquement à une
30 température inférieure à 250 °C, en présence de peroxyde organique en quantité comprise entre 0,05 % et 1 % en poids et, de préférence, comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids par rapport aux copolymères, de telle sorte que les copolymères traités présentent un paramètre d'écoulement (n_2) tel que le rapport
35 (n_2) / (n_1) est compris entre 2,3 et 4 et, de préférence, compris entre 2,5 et 3,5, un indice de polydispersité (P_2) tel que le

rapport $(P_2) / (P_1)$ est compris entre 1,1 et 1,3, et un taux de gel nul, mesuré par extraction au xylène bouillant.

Les PEBDL mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène avec une
5 ou plusieurs alpha-oléfines supérieures, comportant de 3 à 8 atomes de carbone, notamment le propylène, le butène-1, le méthyl-4-pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, en présence d'un catalyseur contenant un composé d'un métal de transition des groupes IV, V et VI de la Classification Périodique des éléments.

10 En particulier, les PEBDL peuvent être obtenus par copolymérisation réalisée en phase gazeuse sous une pression inférieure à 4 MPa et à une température comprise entre 50 °C et 100 °C. Des résultats spécialement intéressants sont notamment obtenus, lorsque les PEBDL sont préparés selon l'un des procédés de co-
15 polymérisation d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine supérieure en lit fluidisé, décrits dans les brevets français No. 2 405 961, No. 2 529 211 et No. 2 532 649. Les copolymères ainsi obtenus comportent de 4 à 25 % en poids de motifs dérivés d'alpha-oléfine supérieure et ont une densité comprise entre
20 0,900 et 0,935 et plus particulièrement
Ils sont en outre caractérisés par l'existence d'un seul point de fusion compris entre 115 °C et 125 °C, mesuré par analyse thermique différentielle.

Le PEBDL, mis en oeuvre selon l'invention, doit avoir
25 un indice de fluidité ($IF_{2,16}$) suffisamment élevé, et, en particulier, supérieur à 3 g/10 minutes, de telle sorte que le traitement en présence d'un peroxyde organique crée une chute suffisamment importante de l'indice de fluidité, pour pouvoir entraîner un élargissement notable de la répartition des masses molé-
30 culaires du copolymère ; l'utilisation d'un PEBDL d'indice $IF_{2,16}$ inférieur à 3 g/10 minutes, conduirait, pour obtenir l'élargissement souhaité de la répartition des masses moléculaires, à la formation de gels et à l'obtention d'un copolymère traité ayant un indice de fluidité trop faible (par exemple $IF_{2,16}$ inférieur
35 à 0,2 g/10 minutes environ) pour les transformations habituelles par extrusion et plus particulièrement par extrusion-soufflage.

Le PEBDL mis en oeuvre doit également présenter une répartition des masses moléculaires relativement étroite, caractérisée à la fois par un paramètre d'écoulement (n_1) peu élevé, compris entre 20 et 40, et par un indice de polydispersité (P_1) également faible, compris notamment entre 2,7 et 4,7.

L'utilisation d'un PEBDL de répartition des masses moléculaires trop large, présentant notamment un indice de polydispersité (P_1) supérieur à 4,7, conduirait à l'obtention d'un copolymère traité dont les propriétés mécaniques et en particulier la solidité seraient nettement insuffisantes.

Selon l'invention, on utilise de préférence des peroxydes organiques, générateurs de radicaux libres dont la décomposition est négligeable en dessous de 120 °C et dont la durée de demi-vie est élevée, généralement supérieur à 1 minute à 160 °C, tels que par exemple les peroxydes organiques suivants : le peroxyde de ditertiobutyle, le peroxyde de dicumyle, le 2-5 diméthyl 2-5 di (tertiobutylperoxy)hexane, le 2-5 diméthyl 2-5 di (tertiobutylperoxy) hexyne, le butyl 4-4 bis (tertiobutylperoxyvalérate), l'hydroperoxyde de dicumyle, le 1-1 bis (tertiobutylperoxy) 3-3-5 triméthylcyclohexane, le 1-3 di (tertiobutylperoxy) di-isopropylbenzène.

La quantité de peroxyde organique mise en oeuvre, comprise entre 0,05 % et 1 % en poids et, de préférence, comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids par rapport aux copolymères, est évidemment fonction de la nature du peroxyde employé. Il convient d'utiliser une quantité de peroxyde organique suffisante pour obtenir une modification de la structure du copolymère conduisant à un élargissement de sa répartition des masses moléculaires, cet élargissement étant caractérisé d'une part, par une augmentation importante du paramètre d'écoulement, en particulier telle que le rapport (n_2) / (n_1) est compris entre 2,3 et 4 et, de préférence, compris entre 2,5 et 3,5, et d'autre part, par une augmentation relativement faible de l'indice de polydispersité, en particulier telle que le rapport (P_2) / (P_1) est compris entre 1,1 et 1,3. Lorsque ces conditions ne sont pas réalisées, la mise en oeuvre des copolymères traités est rendue plus délicate et/ou les propriétés mécaniques telles que la solidité desdits

copolymères se trouvent affectées.

Il convient également d'utiliser une quantité de peroxyde organique pas trop élevée, pour éviter une réticulation du copolymère nuisible à la qualité des objets finis, notamment
5 lorsqu'il s'agit de fabriquer des corps creux, des tubes, des gaines et isolants pour câble et fil électrique, l'absence de réticulation du copolymère étant caractérisée par une valeur nulle du taux de gel.

Le PEBDL mis en oeuvre a un indice de branchement supérieur à 0,95 et le traitement est effectué à l'aide d'une quantité de peroxyde organique et dans des conditions telles que
10 l'indice de branchement du PEBDL traité est compris entre 0,8 et 0,95.

Selon l'invention, le peroxyde organique, générateur de radicaux libres, doit être convenablement mélangé au PEBDL avant réaction, à une température inférieure à la température de décomposition du peroxyde, le mélange obtenu étant ensuite soumis au traitement thermomécanique à l'état fondu, à température supérieure à la température de décomposition du peroxyde.
15

Il est possible d'effectuer le mélange de poudre de PEBDL et d'un peroxyde organique se présentant sous forme liquide ou solide à l'aide d'un mélangeur à poudre de type courant. Il est essentiel que l'homogénéisation du mélange soit réalisée de façon aussi parfaite que possible. En effet, une homogénéisation
20 insuffisante du mélange conduirait, après le traitement thermomécanique à température supérieure à la température de décomposition du peroxyde, à des produits partiellement réticulés, ayant un taux de gel non nul.
25

Il est donc préférable de réaliser l'homogénéisation du mélange de peroxyde organique et de PEBDL par malaxage à l'état fondu, à l'aide, par exemple, d'une machine d'extrusion de type courant, à une température inférieure à la température de décomposition du peroxyde.
30

De bons résultats sont obtenus lorsque le copolymère préalablement mélangé avec la quantité convenable de peroxyde organique est soumis à un traitement thermomécanique à l'état fondu
35

en deux étapes réalisées à température comprise entre les limites de 130 °C et de 250 °C, dans des conditions telles que la viscosité du copolymère soit suffisamment faible et que la dégradation de celui-ci soit suffisamment limitée ; la première
5 étape, ou étape d'homogénéisation du mélange, est réalisée dans des conditions de température et de durée selon lesquelles moins de 5 % en poids du peroxyde organique sont décomposés, et la deuxième
étape, ou étape de réaction, est réalisée dans des conditions de température et de durée selon lesquelles plus de 90 % en poids
10 du peroxyde organique sont décomposés.

Les meilleurs résultats sont toutefois obtenus lorsque le PEBDL est soumis à l'état fondu à un traitement thermomécanique en une seule étape, à l'aide d'un peroxyde organique, liquide et/ou soluble dans un solvant organique, ce peroxyde
15 étant introduit directement dans la machine d'extrusion utilisée pour transformer le PEBDL en objets finis, la zone d'alimentation de cette machine étant maintenue à une température inférieure à la température de décomposition du peroxyde organique. De cette manière, l'homogénéisation du mélange de PEBDL et de peroxyde
20 peut ainsi être réalisée convenablement avant passage dans la zone de traitement proprement dite où la température est supérieure à la température de décomposition du peroxyde. Ce traitement en une seule étape a non seulement l'avantage de simplifier les opérations à effectuer, mais aussi de favoriser la production d'objets finis tels que des corps creux, des tubes, des
25 gaines et isolants pour câble et fil électrique, exempts de gel.

Les copolymères de type PEBDL traités selon l'invention, ayant un paramètre d'écoulement (η_2) compris entre 45 et 160, de préférence compris entre 50 et 140 et un indice de polydispersité (P_2) compris entre 3 et 6 environ, sont particulièrement
30 aptes à la fabrication de corps creux, de tubes, de gaines et isolants pour câble et fil électrique, ces objets finis ayant d'excellentes propriétés mécaniques, notamment de solidité et de résistance à la fissuration, et présentant des parois d'épaisseur
35 uniforme et de surface parfaitement lisse, selon des techniques courantes d'extrusion ou d'extrusion-soufflage, à l'aide de machines et dans les

conditions de mise en oeuvre utilisées pour la transformation du PEHD en général, et du PEHP en particulier pour les gaines et isolants pour câble et fil électrique.

Mesure du taux de gel d'un copolymère par extraction au xylène bouillant.

5 Le taux de gel ou taux d'insolubles dans le xylène bouillant est mesuré à l'aide d'un extracteur de type Kumagawa ; on utilise un échantillon de copolymère de 1 g environ et 0,4 l de xylène comme solvant. Les conditions d'extraction sont les suivantes :

- 10 - pression atmosphérique : $10^5 \pm 1500$ Pa,
 - température : 130 °C,
 - durée d'extraction : 6 heures.

Le résidu de l'échantillon, s'il existe, est rincé à l'acétone, puis séché sous azote et placé sous étuve. Le taux de gel est le rapport en pourcentage du poids du résidu de l'échantillon à celui de l'échantillon initial.

15

Mesure de l'indice de polydispersité (P) d'un copolymère par chromatographie par perméation sur gel.

20 L'indice de polydispersité (P) d'un copolymère est calculé suivant le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids, M_w , à la masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , du copolymère, à partir d'une courbe de répartition des masses moléculaires obtenue au moyen d'un chromatographe par perméation sur gel de marque "DU PONT" Type "860" (High Temperature Size Exclusion Chromatograph), muni d'une pompe de marque "DU PONT, Type "870",

25 les conditions opératoires étant les suivantes :

- 30 - solvant : trichloro-1,2,4 benzène
 - débit solvant : 0,8 ml/minute
 - trois colonnes de marque "DU PONT" avec un garnissage "Zorbax", de granulométrie 6 microns et de porosité 60 Å, 1000 Å, et 4000 Å respectivement sont utilisées
 - température : 150 °C
 - concentration échantillon : 0,15 % en poids
 - volume d'injection : 300 µl
35 - détection par infra-rouge, à la longueur d'onde de 3,425 microns, au moyen d'une cellule de 1 mm

d'épaisseur

- étalonnage à l'aide d'un PEHD vendu par BP CHIMIE S.A.
sous l'appellation commerciale "NATENE 6055"^(R) :

$M\bar{w} = 70\ 000$ et $P = 3,8$.

5 Mesure des indices de fluidité ($IF_{2,16}$) et ($IF_{21,6}$), et du
paramètre d'écoulement (n) d'un copolymère

L'indice de fluidité ($IF_{2,16}$) est mesuré sous une charge
de 2,16 kg, à 190 °C, selon la méthode ASTM D-1238 - Condition E.

10 L'indice de fluidité ($IF_{21,6}$) est mesuré sous une charge
de 21,6 kg, à 190 °C, selon la méthode ASTM D-1238 - Condition F.

Le paramètre d'écoulement (n) est calculé selon l'équa-
tion :

$$n = (IF_{21,6}) / (IF_{2,16})$$

EXEMPLE 1

15 Le PEBDL mis en oeuvre est un copolymère (A) d'éthylène
et de butène-1, présentant les caractéristiques suivantes :

- Teneur en motifs dérivés du butène-1 : 7 % en poids.

- Densité, suivant norme NFT 51063 : 0,920.

- Indice de fluidité ($IF_{2,16}$) : 3,5 g/10 minutes.

20 - Indice de branchement : 1.

- Teneur en additif de stabilisation :

. stéarate de calcium : 0,1 % en poids

. composé phénolique, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'appella-
tion commerciale "IRGANOX 1076"^(R) : 0,02 % en poids

25 . Composé organophosphoré, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'ap-
pellation commerciale "IRGAFOS 168"^(R) : 0,08 % en poids.

Le peroxyde organique utilisé, de marque "VAROX"^(R), est le
2-5 diméthyl 2-5 di(tertiobutylperoxy)hexane, déposé sur support
minéral inerte, à raison de 50 parties en poids de peroxyde pour
30 50 parties en poids de support. Il est mélangé à la poudre de
PEBDL dans un mélangeur rotatif de marque HENSCHEL.

Le traitement est effectué en deux étapes à l'aide d'une
extrudeuse à double vis de diamètre de 28 mm, de marque WERNER-
PFLEIDERER, tournant à 200 tours par minute avec un couple fixé
35 à 60 %.

Dans une première étape, on effectue l'homogénéisation

à l'état fondu du mélange de peroxyde et de PEBDL par un passage dans l'extrudeuse pendant une durée de 1 minute à 150 °C.

Le mélange obtenu est ensuite soumis, dans une seconde étape, à un traitement qui consiste en un deuxième passage du
5 mélange dans la même extrudeuse pendant une durée de 1 minute à 200 °C. Au cours de ce traitement le peroxyde subit une décomposition pratiquement totale. On obtient des granulés prêts à l'emploi pour être transformés en objets finis.

Ces granulés sont ensuite utilisés pour fabriquer des
10 flacons de 1 litre, pesant environ 35 g à l'aide d'une machine d'extrusion-soufflage de marque FISCHER F. HB 054.

Le tableau I donne les caractéristiques principales du copolymère (A) traité dans ces conditions avec des doses de peroxyde respectivement de 0,12 et 0,15 % en poids, ainsi que
15 l'aspect des flacons de 1 litre obtenus à partir de ces copolymères traités. A titre de comparaison, le tableau I donne également les caractéristiques correspondantes du copolymère (A) non traité d'une part, et traité, d'autre part, avec une dose insuffisante de peroxyde, égale à 0,05 % en poids.

20 On constate, tout d'abord, que le traitement au peroxyde ne modifie pas la densité du copolymère (A), mais a une influence sur l'indice de branchement qui décroît jusqu'à des valeurs comprises entre 0,89 et 0,83, lorsque le taux de peroxyde croît de 0,05 à 0,15 %.

25 On constate que le copolymère (A) traité au peroxyde présente un indice de fluidité ($IF_{2,16}$) diminuant avec les quantités croissantes de peroxyde engagées, cet indice de fluidité étant cependant généralement supérieur à 0,2 g/10 minutes et en tous cas facilement applicables aux transformations par extru-
30 sion-soufflage ou extrusion pour corps creux, tubes, gaines et isolants pour câble et fil électrique.

On constate également que le copolymère (A) traité au peroxyde subit un élargissement de la répartition des masses moléculaires, caractérisée par une forte augmentation du paramètre d'écoulement (n) et par une augmentation relativement
35 faible de l'indice de polydispersité (P). Cette forte augmenta-

tion de (n) n'est cependant pas liée à l'apparition de gel ou de polymère infondu, puisque le taux de gel reste toujours nul.

On constate par ailleurs que les flacons de 1 litre fabriqués par extrusion-soufflage à partir de ce PEBDL traité au peroxyde présentent des parois d'épaisseur uniforme et de surface parfaitement lisse, lorsque le taux de peroxyde engagé dans le traitement du PEBDL est égal à 0,12 et 0,15 %. Le PEBDL non traité conduit à des flacons ayant des parois d'épaisseur non uniforme et de surface très rugueuse, dite en "peau de requin". Le PEBDL traité avec une dose insuffisante de peroxyde, (0,05 % en poids), conduit quant à lui à des flacons ayant des parois d'épaisseur uniforme, mais de surface rugueuse, dite en "peau de requin".

EXEMPLE 2

- On opère comme l'exemple 1, excepté le fait qu'au lieu d'utiliser le copolymère (A) on utilise le copolymère (B) d'éthylène et de butène-1, présentant les caractéristiques suivantes :
- Teneur en motifs dérivés du butène-1 : 7,5 % en poids.
 - Densité, suivant norme NF T 51063 : 0,920.
 - Indice de fluidité ((IF_{2,16}) : 5,1 g/10 minutes.
 - Indice de branchement : 1.
 - Teneur en additif de stabilisation :
 - . stéarate de calcium : 0,10 % en poids
 - . composé phénolique, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'appellation commerciale "IRGANOX 1076"^(R) : 0,02 % en poids
 - . composé organophosphoré, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'appellation commerciale "IRGAFOS 168"^(R) : 0,08 % en poids.

Le tableau 2 donne les caractéristiques principales du copolymère (B) traité avec des doses de peroxyde comprises entre 0,10 et 0,20 % en poids. A titre de comparaison, le tableau 2 donne également les caractéristiques correspondantes du copolymère (B) non traité.

On constate, comme dans l'exemple 1, que le traitement au peroxyde ne modifie pas la densité du copolymère. L'indice de branchement du copolymère diminue jusqu'à des valeurs comprises entre 0,86 et 0,83 quand le taux de peroxyde engagé dans le trai-

tement croît. Dans le même temps, l'indice de fluidité ($IF_{2,16}$) du copolymère décroît jusqu'à des valeurs comprises entre 1,65 et 0,77 ; par ailleurs, le paramètre d'écoulement (n) du copolymère augmente fortement jusqu'à des valeurs comprises entre 60 et 85 et son indice de polydispersité ne croît que faiblement, allant jusqu'à des valeurs comprises entre 3,9 et 4,1.

Les flacons de 1 litre, fabriqués par extrusion-soufflage, à partir du copolymère (B) traité au peroxyde à raison de 0,10 à 0,20 % en poids, présentent dans tous les cas des parois d'épaisseur uniforme et de surface parfaitement lisse. Quelques traces de polymère infondu au cours de la transformation apparaissent cependant, lorsque le copolymère est traité avec 0,20 % en poids de peroxyde, ces traces étant dues au fait que le peroxyde utilisé est déposé sur un support minéral.

15 EXEMPLE 3

Le PEBDL mis en oeuvre est le copolymère (B) utilisé comme à l'exemple 2.

Le peroxyde organique utilisé est un composé liquide vendu par AKZO, sous l'appellation commerciale "B 50 ELq"^(R). Il s'agit de peroxyde de ditertiobutyle dissous dans un solvant organique à raison de 50 parties en poids de peroxyde pour 50 parties en poids de solvant. Le peroxyde de ditertiobutyle a un point d'ébullition égal à 111 °C. A 200 °C, le temps de décomposition du peroxyde est de 36 secondes, bien inférieur au temps de passage dans l'extrudeuse qui est d'environ une minute et demie.

Le traitement est effectué en une seule étape à l'aide d'une extrudeuse de marque WERNER-PFLEIDERER, à double vis de diamètre de 53 mm. Le peroxyde liquide "B 50 ELq"^(R) est introduit à l'aide d'une pompe doseuse dans la goulotte d'alimentation de l'extrudeuse. La décomposition du peroxyde se fait lors d'un seul passage dans l'extrudeuse à 200 °C.

Les granulés obtenus sont ensuite utilisés pour fabriquer des flacons de 1 litre, pesant environ 35 g à l'aide d'une machine d'extrusion-soufflage de marque FISCHER F. HB 054.

Le tableau 3 donne les caractéristiques principales du

copolymère (B) traité dans ces conditions, avec des doses de peroxyde liquide, comprises entre 0,05 et 0,25 % en poids, ainsi que l'aspect des flacons de 1 litre, obtenus à partir de ces copolymères traités. Le tableau 3 indique également les débits
5 de copolymères traités, obtenus sur une machine d'extrusion de marque "GOTTERT" à des vitesses de vis comprises entre 30 et 90 tours par minute.

On constate, comme dans les exemples précédents, que l'augmentation du taux de peroxyde engagé dans le traitement du
10 copolymère (B) a pour effet de diminuer l'indice de branchement et l'indice de fluidité du copolymère et d'accroître très nettement le paramètre d'écoulement (n) et moins sensiblement l'indice de polydispersité. On remarque en particulier qu'une dose de peroxyde, de 0,05 % en poids est estimée trop faible pour ce traitement,
15 puisque les flacons de 1 litre obtenus à partir de ce copolymère ainsi traité présentent des parois d'épaisseur uniforme, mais de surface rugueuse, dite en "peau de requin".

On constate également, que contrairement aux traitements réalisés en deux étapes en présence d'un peroxyde solide, tel
20 que le "VAROX"^(R), l'utilisation d'un peroxyde liquide dans un traitement réalisé en une seule étape permet d'engager des quantités relativement importantes de peroxyde, de telle sorte que le taux de peroxyde peut être égal ou supérieur à 0,20 % en poids, sans laisser apparaître de traces de gels sur les parois
25 des objets finis. Les copolymères traités d'indice de fluidité ($IF_{2,16}$) égal à 0,6 et 0,4 conviennent particulièrement bien à la fabrication de tubes, de gaines et isolants pour câble et fil électrique, totalement exempts de gel.

On constate par ailleurs, que les débits des copolymères
30 traités, d'indice de fluidité ($IF_{2,16}$) égal à 2,2 et 0,95, sur une machine d'extrusion de marque "GOTTERT", sont sensiblement identiques quelle que soit la vitesse de la vis, entre 30 et 90 tours par minute.

EXEMPLE 4

35 On opère comme à l'exemple 3, excepté le fait qu'au lieu de traiter le copolymère (B) on traite les copolymères (C) ou (D)

d'éthylène et de butène-1 de type PEBDL, présentant les caractéristiques suivantes :

Copolymère (C)

- Teneur en motifs dérivés du butène-1 : 7,0 % en poids
- 5 - Densité suivant norme NFT 51063 : 0,920
- Indice de branchement : 1
- Indice de fluidité ($IF_{2,16}$) : 3,4 g/10 minutes
- Teneur en additif de stabilisation :
 - . stéarate de calcium : 0,10 % en poids
 - 10 . composé phénolique, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'appellation "IRGANOX 1076"^(R) : 0,02 % en poids
 - . composé organophosphoré, vendu par CIBA-GEIGY, sous l'appellation "IRGAFOS 168"^(R) : 0,08 % en poids.

Copolymère (D)

- 15 - Teneur en motifs dérivés du butène-1 : 7,5 % en poids
- Densité, suivant norme NFT 51063 : 0,920
- Indice de fluidité ($IF_{2,16}$) : 5,5 g/10 minutes
- Teneur en additif de stabilisation : identique à celle du copolymère (C).

- 20 Le tableau 4 donne les caractéristiques principales des copolymères (C) et (D) non traités et traités respectivement avec des doses de peroxyde liquide égales à 0,15 % et 0,20 % en poids par rapport aux copolymères, ainsi que la propriété de résistance au "stress-cracking" selon la méthode de mesure
- 25 ASTM D-1693-70 et le débit sur la machine d'extrusion-soufflage de marque FISCHER F. HB 054 en fonction de la vitesse de la vis tournant entre 40 et 80 tours par minute. A titre de comparaison le tableau 4 donne également les caractéristiques correspondantes d'un polyéthylène de basse densité, obtenu sous haute pression
- 30 (PEHP) d'indice de fluidité ($IF_{2,16}$) et de densité sensiblement identiques à ceux des copolymères traités (C) et (D).

On constate tout d'abord que les copolymères (C) et (D) présentent une résistance au "stress-cracking" considérablement supérieure à celle du PEHP.

- 35 On constate par ailleurs, que le débit des copolymères traités (C) et (D) sur la machine d'extrusion-soufflage est tou-

jours supérieur au débit du PEHP dans des conditions identiques de mise en oeuvre.

TABLEAU I

Nature du copolymère	Taux de peroxyde (% en poids)	Densité	Indice de branchement	IF 2,16 (g/10 minutes)	(n)	(P)	Taux de gel	Aspect des parois de flacon de 1 litre (Épaisseur/surface)
Copolymère (A)	0	0,920	1	3,5	25	3,7	0	Non uniforme/très rugueuse
Copolymère (A) traité au peroxyde	0,05	0,920	0,89	2,0	44	3,9	0	uniforme/rugueuse
	0,12	0,920	0,85	1,0	63	4,1	0	uniforme / lisse
	0,15	0,920	0,83	0,8	78	4,2	0	uniforme / lisse

TABLEAU 2

Nature du copolymère	Taux de peroxyde (% en poids)	Densité	Indice de branchement	IF _{2,16} (g/10 ml nûtes)	(n)	(P)	M _w	M _w > 10 ⁶ (% en poids)	M _w < 10 ⁴ (% en poids)	Taux de gel
Copolymère (B)	0	0,920	1	5,1	22	3,5	72000	0,5	10,7	0
Copolymère (B) traité au peroxyde	0,10	0,920	0,86	1,65	60	3,9	84000	0,7	8,9	0
	0,15	0,920	0,84	1,07	71	4,0	94000	0,8	8,6	0
	0,20	0,920	0,83	0,77	85	4,1	103000	1,1	8,4	0

TABLEAU 3

Nature du copolymère	Taux de peroxyde (% en poids)	Indice de branchement	IF _{2,16} (g/10 minutes)	(n)	(P)	Taux de gel	Débit en g/minute ⁽¹⁾ en fonction de la vitesse de la vis en tour/minute			Aspect des parois de flacon de 1 litre (Epaisseur / surface)
							30	60	90	
Copolymère (B)	0	1	5,1	22	3,5	0	—	—	—	non uniforme / très rugueuse
Copolymère (B) traité au peroxyde	0,05	0,91	2,8	40	3,7	0	—	—	—	uniforme / rugueuse
	0,10	0,88	2,2	54	4,0	0	9,5	19,3	29,3	uniforme / lisse
	0,15	0,85	0,95	74	4,2	0	9,7	19,3	29,5	uniforme / lisse
	0,21	0,83	0,6	98	4,3	0	—	—	—	uniforme / lisse
	0,25	0,81	0,4	126	4,5	0	—	—	—	uniforme / lisse

(1) Machine d'extrusion-soufflage, de marque "GOTTERT"

TABLEAU 4

Nature du copolymère	Taux de peroxyde (% en poids)	Densité	Indice de branchement	IF 2,16 (g/10 minutes)	(n)	(P)	Taux de gel	Résistance au stress-cracking (heure)	Débit en kg / heure en fonction de la vitesse de la vis (tour / minute)		
									40	60	80
Copolymère (C)	0	0,920	1	3,4	25	3,9	0	—	—	—	—
" "	0,15	0,920	0,86	0,71	75	4,4	0	> 1200	22,5	34,4	45,9
Copolymère (D)	0	0,920	1	5,5	22	3,7	0	—	—	—	—
" "	0,20	0,920	0,83	0,63	96	4,5	0	> 1200	22,4	33,9	45,0
PEHP	0	0,920	0,65	0,7	72	7,6	0	2	20,4	30,6	39,8

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de traitement de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, à l'état fondu, en présence de peroxyde organique, générateur de radicaux libres, ces copolymères étant de type "polyéthylène de basse densité linéaire" et ayant
5 une densité comprise entre 0,900 et 0,935, procédé caractérisé en ce que les copolymères mis en oeuvre ont un indice de fluidité ($IF_{2,16}$) supérieur à 3 g/10 minutes et, de préférence, compris entre 3,1 et 10 g/10 minutes, un paramètre d'écoulement (n_1) compris entre 20 et 40 et un indice de polydispersité (P_1) compris entre 2,7 et 4,7, et en ce que ces copolymères sont traités
10 thermomécaniquement à une température inférieure à 250 °C, en présence de peroxyde organique en quantité comprise entre 0,05 et 1 % en poids et, de préférence, comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids par rapport aux copolymères, de telle sorte que les
15 copolymères traités présentent un paramètre d'écoulement (n_2) tel que le rapport (n_2)/(n_1) est compris entre 2,3 et 4 et, de préférence, compris entre 2,5 et 3,5, un indice de polydispersité (P_2) tel que le rapport (P_2) / (P_1) est compris entre 1,1 et 1,3, et un taux de gel nul, mesuré par extraction dans le xylène
20 bouillant.
- 2/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que les copolymères mis en oeuvre sont préalablement obtenus par copolymérisation de l'éthylène avec une ou plusieurs alpha-oléfines supérieures, comportant de 3 à 8 atomes de carbone, notamment le propylène, le butène-1, le méthyl-4-pentène-1, l'hexène-1,
25 l'octène-1, en présence d'un catalyseur contenant un composé d'un métal de transition des groupes IV, V et VI de la Classification Périodique des éléments.
- 3/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que
30 les copolymères mis en oeuvre sont préalablement obtenus par copolymérisation en phase gazeuse, au moyen d'un lit fluidisé, d'un mélange d'éthylène et d'au moins une alpha-oléfine supérieure, sous une pression inférieure à 4 MPa et à une température comprise entre 50 °C et 100 °C, ces copolymères comportant
35 de 4 à 25 % en poids de motifs dérivés d'alpha-oléfine supérieure

- 21 -

et présentant un seul point de fusion compris entre 115 °C et 125 °C, mesuré par analyse thermique différentielle.

4/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que les copolymères mis en oeuvre ont un indice de branchement
5 supérieur à 0,95 et qu'ils sont traités en présence de peroxyde organique de telle sorte que l'indice de branchement des copolymères traités est compris entre 0,8 et 0,95.

5/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que le générateur de radicaux libres est constitué d'un peroxyde
10 organique choisi parmi le peroxyde de ditertiobutyle, le peroxyde de dicumyle, le 2-5 diméthyl 2,5 di(tertiobutylperoxy)hexane, le 2-5 diméthyl 2-5 di(tertiobutylperoxy)hexyne, le butyl 4-4 bis(tertiobutylperoxyvalérate), l'hydroperoxyde de dicumyle, le
15 1-1 bis(tertiobutylperoxy) 3-3-5 triméthylcyclohexane, le 1-3 di(tertiobutylperoxy)di-isopropylbenzène.

6/ Procédé selon la revendication 1/, caractérisé en ce que les copolymères sont soumis à l'état fondu à un traitement thermomécanique en une seule étape, à l'aide d'un peroxyde organique, liquide et/ou soluble dans un solvant organique, ce peroxyde étant introduit directement dans la machine d'extrusion
20 utilisée pour transformer les copolymères en objets finis.

7/ A titre de produits industriels nouveaux, les copolymères traités selon le procédé décrit dans l'une des revendications
25 précédentes.

8/ Application des copolymères revendiqués en 7/ à la fabrication de corps creux, selon les techniques couramment utilisées pour la transformation par extrusion -soufflage du polyéthylène de haute densité.

30 9/ Application des copolymères revendiqués en 7/ à la fabrication de tubes, selon les techniques couramment utilisées pour la transformation par extrusion du polyéthylène de haute densité.

10/ Application des copolymères revendiqués en 7/ à la fabrication de gaines et d'isolants pour câble et fil électrique,
35 selon les techniques couramment utilisées pour la transformation par extrusion du polyéthylène de haute densité ou du polyéthylène

de basse densité obtenu sous haute pression.