(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication **0 000 084**
A1

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **78200028.5**

(22) Date de dépôt: **01.06.78**

(51) Int. Cl.²: **C 08 L 23/02,**
//C 08 K 3/22

(30) Priorité: **07.06.77 FR 7717978**

(43) Date de publication de la demande:
20.12.78 Bulletin 78/1

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB LU NL SE

(71) Demandeur: **Société Anonyme dite: SOLVAY & Cie,**
Rue du Prince Albert, 33,
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeur: **Alard, Joseph,**
Rue Jose, Quevit, 21,
B-5220 Andenne (BE)

(72) Inventeur: **Derroitte, Jean-Louis,**
Petite Hoursinna, 39,
B-5496 Mormont (BE)

(74) Mandataire: **Eischen, Roland,**
Solvay & Cie, Dept. de la Propriété Industrielle Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE)

(54) **Procédé pour l'extrusion de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines.**

(57) Procédé pour l'extrusion, suivie d'un refroidissement à l'eau, de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines.

Les compositions extrudées comprennent :

- un anti-oxydant phénolique
- un phosphite organique
- un carbonate d'un métal alcalino-terreux.

Le procédé permet de fabriquer des films, des filaments et des tubes.

EP 0 000 084 A1

Procédé pour l'extrusion de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines

Cas S.77/20

La Société Anonyme dite : SOLVAY & Cie

La présente invention concerne un procédé pour l'extrusion de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines. Elle concerne plus particulièrement un procédé pour la fabrication d'objets, par extrusion suivie de refroidissement à l'eau, de compositions à base de polymères du propylène.

Les polymères d'alpha-oléfines, en particulier les polymères d'alpha-monooléfines inférieures telles que l'éthylène et le propylène sont des polymères thermoplastiques aptes à la mise en oeuvre par extrusion. Un débouché important de ce procédé de transformation réside dans la fabrication de films, feuilles, tubes et filaments. Dans le cas particulier des polymères du propylène, un volume important de ces polymères extrudés est destiné à la fabrication de fibres et de films. Ces derniers peuvent par exemple être utilisés tels quels comme films d'emballage, peuvent être découpés en bandelettes pour le tissage, ou encore peuvent être fibrillés pour diverses applications textiles.

Très souvent, l'extrusion proprement dite du polymère est suivie d'un traitement de refroidissement brusque (trempe) des objets extrudés au moyen d'eau.

Ainsi, les filaments extrudés passent généralement, à la sortie de la filière, dans une cuve de trempe contenant de l'eau. Les feuilles extrudées peuvent être refroidies par pulvérisation d'eau après leur calandrage. Les tubes extrudés sont souvent refroidis par immersion dans un bain d'eau. Quant aux films, on sait qu'ils peuvent être fabriqués par les méthodes dites du "film soufflé" et de la "filière plate". Selon cette dernière, le film issu de la filière est refroidi par cylindres à circulation interne de fluide ("chill roll") ou par bain d'eau. Le refroidissement brusque obtenu par cette dernière méthode la fait préférer pour l'obtention de films clairs. Cette méthode est très appréciée pour la fabrication de textiles

dits "techniques" (tissage, corderie, ficellerie...), pour lesquels le film doit être découpé en bandelettes.

Dans tous les procédés ci-dessus, effectués en continu et impliquant un refroidissement ou une trempe des objets extrudés par un bain d'eau, se pose le problème de l'entraînement, par l'objet extrudé, au cours de sa progression, de quantités plus ou moins importantes d'eau de refroidissement. Cet entraînement se manifeste souvent déjà pour des vitesses d'extrusion peu élevées. La présence de cette eau est particulièrement gênante pour la suite des opérations que sont appelés à subir les objets à façonner.

Ainsi, les films et filaments subissent généralement un étirage en vue d'augmenter leur résistance. Par ailleurs, les films peuvent être découpés en bandelettes avant l'étirage.

La présence d'eau perturbe cet étirage et occasionne de fréquentes ruptures de ces filaments et bandelettes.

Par ailleurs, l'entraînement de l'eau de refroidissement par des feuilles ou des tubes extrudés engendre des défauts de surface dans les premières et provoque un retrait irrégulier et une composition hétérogène des seconds.

De multiples tentatives ont déjà été faites pour remédier à ces inconvénients. Elles ont principalement résidé dans la recherche d'additifs qui auraient supprimé, ou à tout le moins réduit, l'entraînement d'eau par les objets extrudés à partir des compositions à base de polyoléfines, mais elles n'ont jamais conduit à des résultats tout à fait satisfaisants; il n'a pas été possible, en effet, de réduire de cette manière l'entraînement d'eau par les objets extrudés à grande vitesse, sans nuire aux autres propriétés essentielles de ces objets, telles que la stabilité, la coloration et l'action anti-corrosive.

La Demanderesse a trouvé à présent que certaines compositions à base de polymères d'alpha-oléfines permettent de fabriquer des objets par extrusion suivie de refroidissement à l'eau, sans que cette dernière soit entraînée, même pour des vitesses d'extrusion élevées, et sans nuire aux autres propriétés essentielles des objets extrudés.

La présente invention concerne donc un procédé pour l'extrusion de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines suivie d'un refroidissement à l'eau de l'extrudat selon lequel lesdites compositions comprennent:

(a) au moins un anti-oxydant phénolique;

(b) au moins un phosphite organique;

(c) au moins un carbonate d'un métal alcalino-terreux.

Les polymères d'alpha-oléfines entrant dans les compositions utilisables selon l'invention sont des polymères contenant au moins 50 % molaires et de préférence au moins 75 % molaires d'oléfines à insaturation terminale dont la molécule contient de 2 à 18 et de préférence de 2 à 6 atomes de carbone telles que l'éthylène, le propylène, le butène-1, le pentène-1, les méthylbutènes-1, l'hexène-1, les 3- et 4- méthylpentènes-1 et le vinylcyclohexane. Il s'agit plus particulièrement de polymères contenant des atomes de carbone tertiaire tels que les polymères cristallins fortement isotactiques du butène-1, du 4-méthylpentène-1, et tout particulièrement, du propylène.

Il peut s'agir également de copolymères de ces alpha-oléfines entre elles et/ou avec des dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que des dioléfines aliphatiques non conjuguées comme par exemple l'hexadiène-1,4 ou telles que des dioléfines alicycliques ayant un pont endocyclique comme le dicyclopentadiène par exemple.

Il peut s'agir enfin de copolymères appelés à blocs qui consistent en des successions de segments de chaîne à longueurs variables, chaque segment étant constitué d'un homopolymère d'une alpha-oléfine ou d'un copolymère statistique comprenant une alpha-oléfine et au moins un comonomère choisi parmi les alpha-oléfines et les dioléfines.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les polymères contenant au moins 50 % en poids et de préférence au moins 75 % en poids de propylène.

Les compositions utilisables selon l'invention peuvent aussi être à base de mélanges de deux ou plusieurs polymères tels que décrits ci-dessus.

Les polymères utilisables peuvent être préparés selon les méthodes connues de polymérisation des alpha-oléfines à basse pression. En particulier, les homopolymères cristallins fortement isotactiques du propylène peuvent être préparés en présence de systèmes catalytiques stéréospécifiques à base de composés organométalliques et de chlorures de titane se trouvant à une valence inférieure à sa valence maximale.

Les compositions utilisables selon l'invention comprennent au moins un constituant (a) qui est un anti-oxydant phénolique quelconque. Cet anti-oxydant peut être choisi avantageusement dans le groupe des mono-, poly- et thiobis-phénols alkylés.

A titre d'exemples de monophénols alkylés, on peut citer le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol et le (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl) propionate de n-octa-décyle.

A titre d'exemples de polyphénols alkylés, on peut citer le tétrakis méthylène(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)dihydrocinnamate méthane, le téréphtalate de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 2,6-bis-(2'-hydroxy-3-tert-butyl-5'-méthylbenzyl)-4-méthylphénol et l'isocyanurate de tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy)benzyle.

Les compositions utilisables selon l'invention peuvent également comprendre un mélange des anti-oxydants phénoliques énumérés ci-dessus.

Les compositions utilisables suivant l'invention comprennent au moins un constituant (b) qui est un phosphite organique. L'incorporation de ce constituant (b) a pour résultat principal d'accroître l'efficacité des anti-oxydants phénoliques mentionnnés ci-dessus. Ce phosphite organique est choisi avantageusement parmi les phosphites et thiophosphites de formules générales $(RO)_3P$ et $(RS)_3P$ dans lesquelles les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, ou alkoxyalkyle et parmi les phosphites cycliques dérivés du pentaérythritol.

Des exemples de phosphites organiques répondant à ces définitions figurent dans le brevet Etats-Unis 3 039 993 au nom de Weston Chemical.

Des phosphites préférés comme constituants (b) sont, d'une part, les trialkylphosphites tels que les triéthyl-, tributyl- et trinonylphosphites par exemple et, d'autre part, les diphosphites de dialkylpentaérythritol, tels que le diphosphite de distéarylpentaérythritol par exemple. Des mélanges de ces phosphites peuvent également être avantageusement utilisés.

Les compositions extrudées conformément à l'invention comprennent enfin au moins un constituant (c) qui est un carbonate d'un métal alcalino-terreux. Tous les carbonates de métaux alcalino-terreux conviennent comme constituants (c). On peut citer par exemple les carbonates de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum. On préfère toutefois utiliser le carbonate de calcium, et en particulier les carbonates de calcium se trouvant sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur à 10 microns. Les carbonates de calcium dits "précipité", c'est-à-dire les carbonates de calcium obtenus par carbonatation d'un lait de chaux, conviennent bien.

La Demanderesse a en effet constaté avec surprise que l'incorporation de ces carbonates dans les compositions extrudées conformément à l'invention réduit de la façon la plus efficace l'entraînement d'eau par les objets extrudés à partir de ces compositions.

On peut également incorporer aux compositions des mélanges des carbonates définis ci-dessus.

Les constituants (a) et (b) sont incorporés dans les compositions extrudées conformément à l'invention dans les quantités stabilisantes habituelles.

Ces quantités sont généralement comprises entre 0,005 et 10 % en poids du polymère entrant dans la composition et de préférence entre 0,01 et 5 %. Plus particulièrement, ces quantités sont de l'ordre de 0,05 à 0,5 %.

Le constituant (c) est incorporé dans les compositions à raison de 0,1 à 50 ‰ (pour mille) en poids du polymère environ, de préférence à raison de 0,1 à 10 ‰.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des quantités du constituant (c) d'environ 0,2 à 0,3 ‰.

Pour pouvoir incorporer facilement, et de manière homogène, ce dernier constituant dans les compositions extrudées conformément à l'invention, on préfère que le diamètre moyen de ses particules soit une fraction de micron. Plus particulièrement, les particules ont un diamètre moyen compris entre 0,05 et 0,8 microns. On a constaté en effet que si la grosseur des particules de constituant (c) est plus élevée, cela entraîne, dans le cas de l'extrusion de films découpés en bandelettes, une usure rapide des lames de découpe.

Outre le polymère et les constituants (a), (b) et (c), les compositions utilisables selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs usuels tels que, par exemple, d'autres anti-oxydants tels que les thioesters généralement dérivés de l'acide thiodipropionique, d'autres polymères, des agents facilitant la mise en oeuvre, des agents renforçants, des pigments, charges, lubrifiants, agents anti-statiques, etc.

Les constituants (a), (b) et (c) peuvent être incorporés au polymère de toute façon connue en soi, par exemple par mélange à sec ou encore en imprégnant le polymère en poudre ou en granules au moyen d'une solution des constituants dans un solvant approprié, seuls ou en charge type avec d'autres ingrédients, ou encore en mélangeant une solution ou une suspension du polymère avec une solution des constituants.

L'incorporation peut être réalisée par exemple, soit dans un mélangeur ou un broyeur où le solvant est évaporé, soit par malaxage sur des cylindres

chauffés ou par extrusion d'un mélange du polymère et des autres constituants.

L'extrusion des compositions selon l'invention peut être effectuée selon toutes les techniques conventionnelles connues de l'homme de métier.

Les caractéristiques de l'appareillage seront évidemment choisies en fonction de la transformation que l'on souhaite faire subir à la composition à extruder et du type d'objet que l'on compte façonner. Quant au traitement de refroidissement ou de trempe au moyen d'eau, il est effectué à une température qui dépend de la nature de l'objet extrudé et des propriétés que l'on compte conférer à ce dernier.

Par exemple, dans le cas de l'extrusion, à partir de compositions à base de polymères du propylène, de films destinés à être découpés en bandelettes, la température du bain de trempe du film primaire est généralement comprise entre environ 20 et environ 50°C.

Le procédé selon l'invention apporte donc une solution élégante au problème de l'entraînement d'eau, par des compositions extrudées, lorsque ces dernières sont refroidies à l'eau. En outre, l'utilisation, dans le procédé d'extrusion faisant l'objet de l'invention, des compositions décrites plus haut, permet, de façon surprenante, d'assurer un excellent compromis entre la suppression de l'entraînement d'eau même à vitesse d'extrusion élevée, la coloration initiale et l'efficacité anti-corrosion, compromis qui n'est pas réalisé avec les compositions de l'art antérieur. En outre, les compositions préférées selon l'invention contenant du carbonate de calcium "précipité" en particules de diamètre moyen de l'ordre de la fraction de micron, ne salissent pas la filière de l'extrudeuse; lors de l'extrusion de films qui sont découpés en bandelettes, elles ne provoquent pas une usure prématurée de couteaux de découpe.

L'invention est illustrée par les exemples illustratifs et non limitatifs ci-après.

Exemple 1

On prépare une composition extrudable par mélange à sec des constituants suivants :

- 1000 parties en poids d'un homopolymère cristallin du propylène;
- 0,3 parties en poids de téréphtalate de 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol) vendu sous la dénomination HPM 12 par Organosynthèse;
- 0,2 parties en poids de diphosphite de distéarylpentaérythritol vendu sous la marque WESTON 618 par Borg-Warner;
- 1 partie en poids de trinonylphosphite vendu par Rhône-Poulenc;
- 0,3 partie en poids de carbonate de calcium "précipité" vendu sous la marque SOCAL U1 par Solvay.

Cette composition granulée est extrudée ensuite sous forme d'un film de 100 microns d'épaisseur environ. Ce film est refroidi par passage dans un bain d'eau à température ambiante (25°C) et découpé ensuite en bandelettes qui sont étirées, à un taux d'étirage de 1/6 environ dans un four d'étirage porté à une température de 150 - 180°C.

On constate que ces bandelettes n'entraînent pas d'eau, même lorsque la vitesse d'extrusion du film primaire atteint 40 m/min.
En outre, leur découpage n'entraîne pas une usure prématurée des couteaux.
Enfin, on constate que les compositions extrudées ne corrodent pas l'appareillage de mise en oeuvre.

Exemple 2

On prépare une composition extrudable comme à l'exemple 1, sauf que l'on utilise :

- 1 partie en poids de (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate de n-octa-décyle vendu sous la dénomination Irganox 1076 par Ciba-Geigy, au lieu de HPM 12;
- 0,2 partie en poids de SOCAL U1.

Cette composition est transformée en bandelettes comme indiqué à l'exemple 1. Ces bandelettes manifestent les mêmes propriétés que celles constatées pour les bandelettes de l'exemple 1.

Exemple 3

On prépare une composition extrudable comme à l'exemple 1, sauf que l'on utilise, outre le polymère du propylène :

- 0,25 partie en poids de tétrakis[méthylène(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy) dihydrocinnamate]méthane vendu sous la dénomination Irganox 1010 par Ciba-Geigy;
- 0,75 partie en poids d'Irganox 1076;
- 1,5 partie en poids de trinonylphosphite;
- 0,2 partie en poids de SOCAL U1.

On observe une fois encore, sur les bandelettes obtenues de la manière décrite à l'exemple 1, les mêmes propriétés avantageuses.

Exemple 4

Cet exemple est donné à titre comparatif.

On prépare une composition extrudable comme à l'exemple 3, sauf que le SOCAL U1 est remplacé par 0,5 partie en poids de stéarate de calcium.
Lorsqu'on fabrique des bandelettes, comme décrit à l'exemple 1, à partir de ces compositions, le phénomène d'entraînement d'eau se présente déjà pour des vitesses d'extrusion aussi faibles que 12 m/min.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour l'extrusion de compositions à base de polymères d'alpha-oléfines, suivie d'un refroidissement à l'eau de l'extrudat, caractérisé en ce que lesdites compositions comprennent :

(a) au moins un anti-oxydant phénolique;

(b) au moins un phosphite organique;

(c) au moins un carbonate d'un métal alcalino-terreux.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'alpha-oléfine est un polymère du propylène.

3 - Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'anti-oxydant phénolique est choisi parmi les mono-, les poly-, et les thiobisphénols alkylés.

4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le phosphite organique est choisi parmi les trialkylphosphites et les diphosphites de dialkylpentaérythritol.

5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalino-terreux est le carbonate de calcium.

6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le carbonate de calcium est sous la forme de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 10 microns.

7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalino-terreux est incorporé dans les compositions à raison de 0,1 à 10 pour mille en poids du polymère.

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalino-terreux est sous la forme de particules de diamètre moyen compris entre 0,05 et 0,8 microns.

9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est appliqué à la fabrication de films.

10 - Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que les films sont découpés en bandelettes.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

0000084

EP 78 20 0028

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
	FR - A - 1 296 276 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) * Résumé A1, A5, A6 et A12; page 4, colonne de droite, premier paragraphe *	1,5,6,7
	FR - A - 1 345 203 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH) * Résumé; page 3, colonne de droite *	1,3,5,7
A	CH - A - 581 162 (SANDOZ) * Revendications 1 et 3 *	1
A	US - A - 3 254 041 (WILLIAM G. DE PIERRI) * Revendication 1 *	1
A	US - A - 3 012 003 (FREDERICK B. SPEYER) * Revendication 1 *	1
A	US - A - 3 998 781 (FRITZ LAMMERT KLIPHUIS) * Abstract *	1

CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.²)

C 08 L 23/02
// C 08 K 3/22

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.²)

C 08 L 23/00
C 08 L 23/02
C 08 L 23/04
C 08 L 23/06
C 08 L 23/10
C 08 L 23/12

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X: particulièrement pertinent
- A: arrière-plan technologique
- O: divulgation non-écrite
- P: document intercalaire
- T: théorie ou principe à la base de l'invention
- E: demande faisant interférence
- D: document cité dans la demande
- L: document cité pour d'autres raisons
- &: membre de la même famille, document correspondant

X Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	15-09-1978	GOOVAERTS