

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 08637

(54) Procédé de fabrication par co-extrusion d'un produit stratifié en feuille.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 29 D 9/08, 7/24; B 29 F 3/04.

(22) Date de dépôt 5 avril 1979, à 15 h 38 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, brevets d'invention, 5 juillet 1974, n° 29807/74; 11 décembre 1974, n° 53644/74; 12 février 1975, n° 05971/75 et 05972/75, au nom du demandeur.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71) Déposant : OLE-BENDT RASMUSSEN, résidant au Danemark.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

2^e demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 7 juillet 1975 de la demande de brevet initiale n° 75 21260 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968).

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un produit stratifié en feuille ainsi qu'un appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé.

5 Des produits stratifiés à couches croisées de films orientés uniaxialement en polymères cristallins sont connus comme présentant une combinaison généralement très avantageuse de différentes propriétés de résistance mécanique ou de ténacité dont la plus surprenante a été la résistance à la propagation de la déchirure (voir brevet américain n° 3 322 613) 10 spécialement quand une liaison adhérente ou collante relativement médiocre est effectuée entre les couches. Pendant le déchirement à partir d'une incision ou entaille, les couches se séparent alors par décollement, clivage ou délaminage autour de l'entaille pendant qu'elles se fendent ou s'étendent en se 15 propageant dans différentes directions (le déchirement "fourche", c'est-à-dire se ramifie ou se bifurque), de sorte que l'effet d'entaille est ainsi amorti ou adouci. Des feuilles ou nappes de ce genre sont particulièrement utilisables pour diverses applications à service dur, c'est-à-dire à fortes 20 sollicitations ou à conditions de travail fatigantes, telles que des matériaux ou produits de remplacement pour toiles à bâche ou à préclart, des feuilles ou nappes de couverture ou de recouvrement, des sacs pouvant supporter un service dur ou des fortes sollicitations ou conditions fatigantes de travail et 25 des films ou pellicules minces d'emballage ou d'enveloppement pouvant supporter des fortes sollicitations ou un service dur et fatigant.

Le procédé le plus pratique ou avantageux pour produire une feuille du type précité est décrit dans le mémoire descriptif du brevet britannique n° 816 607 et consiste à orienter 30 fortement les molécules d'un film tubulaire dans sa direction longitudinale, à le découper hélicoïdalement et à le déplier ou déployer à plat suivant un film plan avec l'orientation dirigée suivant un certain angle de biais, c'est-à-dire 35 oblique ou incliné (par exemple de 45°) et ensuite à assembler de façon continue ce film par liaison adhérente de stratification avec un film plat ou plan produit de façon semblable alors que les directions respectivement d'orientation sont dis-

posées de façon entre-croisée suivant une configuration croisée ou mutuellement sécante.

Il est connu que, pour une épaisseur donnée, la résistance à la propagation de la déchirure est augmentée de façon marquée par l'emploi de trois couches avec trois directions différentes d'orientation, par exemple obtenues en assemblant ou réunissant, par liaison adhérente de stratification, un film orienté longitudinalement à deux films qui sont orientés suivant une direction biaise, inclinée ou oblique comme cela a été décrit ci-dessus.

Un inconvénient du procédé décrit ci-dessus (et du produit résultant) est qu'il est pratiquement impossible de produire un film réellement mince, de sorte que l'avantage économique de la résistance mécanique par unité de masse ou de poids est limité. Il s'est avéré que la limite technico-économique inférieure, liée à l'exécution des opérations ou méthodes de découpage en spirale et d'assemblage par liaison adhérente de stratification, est, d'une façon générale, d'environ 30 g/m². Ainsi pour un produit stratifié à deux couches, la limite inférieure est d'environ 60 g/m² tandis que, pour un produit stratifié à trois couches qui, comme cela a été mentionné précédemment, est nécessaire pour une utilisation appropriée ou correcte des effets d'arrêt de déchirement, est d'environ 90 g/m².

Un second inconvénient est la limitation pratique en largeur causée par la rotation d'éléments, d'organes ou de pièces de machine et de bobines lourds en corrélation avec le découpage en spirale. A titre d'indication très générale, on peut dire que la largeur est ainsi limitée à une valeur de 1,5 m à 2 m.

Un troisième inconvénient se rapporte à certaines valeurs d'absorption d'énergie pour les stratifiés à plis croisés ainsi produits. Une absorption d'énergie relativement faible a été constatée en rapport avec un déchirement à grande vitesse (essai de déchirure d'Elmendorf) et pour des essais de résistance mécanique à la traction ou de ténacité à basse et à haute vitesse (résistance à l'absorption

d'énergie à la traction ou résilience au choc d'Elmendorf). A ce sujet, il apparait que le caractère très anisotropique des couches est desavantageux. Si par exemple un produit stratifié à 2 plis ou couches croisés de ce type est étiré
5 parallèlement à la direction d'orientation de l'une des couches, la limite élastique et l'allongement relatif à la rupture sont alors essentiellement déterminés par ladite couche

Les travaux antérieurs de l'inventeur, pour surmonter les inconvénients précités et pour créer un procédé de fabri-
10 cation meilleur marché pour un produit à propriétés similaires ou analogues, sont décrits dans le mémoire descriptif du brevet britannique n° 1 261 397. Dans le mémoire descriptif précité est révélé un procédé qui produit une structure entre-croisée par l'intermédiaire d'une filière à pièces
15 ou parties tournantes tout en formant, dans la même filière, une zone médiane molle ou tendre et plus faible par co-extrusion ou extrudage simultané. Ce procédé consiste en la co-extrusion ou l'extrudage simultané de plusieurs couches concentriques ou presque concentriques de polymère cristallin
20 alternant avec des couches d'un polymère plus mou ou plus tendre et à diviser lesdites couches à l'intérieur de la filière au moyen de dents disposées en rangées et fixées aux parois cylindriques de la filière en étant dirigées vers l'intérieur à partir de la surface de paroi concave et vers
25 l'extérieur à partir de la surface de paroi convexe. Les pièces ou éléments de la filière sont entraînés en rotation dans des sens opposés et les couches sont ainsi divisées suivant des hélices avec pas à gauche près d'une surface de feuille et des hélices avec pas à droite près de l'autre
30 surface de feuille. Il est spécifié que le peignage peut être exécuté à travers le milieu du film ou être limité à des portions proches des surfaces. La co-extrusion ou extrusion simultanée de polymères avant la zone de peignage est destinée à créer une zone médiane molle et faible.

35 Le film, extrudé par cette méthode, consiste essentiellement en une matière non orientée. Cependant, les systèmes de couche raides ou rigides alternées d'un "premier polymère"

et de couches molles ou tendres d'un "second polymère" divisées en filaments ou analogues suivant un dessin linéaire par les dents, produisent, dans chaque demi-partie ou moitié de la feuille, une tendance à se fendre ou à s'écouler ou à se propager dans une direction et, comme les dessins linéaires sur les deux surfaces se croisent mutuellement ou sont sécants, et qu'une tendance à la séparation par décollement, délaminage ou clivage se manifeste, on obtient un effet d'arrêt de déchirure qui est analogue à l'effet de fourchage ou de ramification" dans un véritable stratifié à plis croisés.

Le mémoire descriptif précité propose en outre d'étirer ou de tendre biaxialement le stratifié ainsi produit dans des conditions telles qu'au lieu de produire des couches orientées biaxialement, l'orientation moléculaire deviendra généralement uniaxiale ou monoaxiale dans chaque couche, les directions d'orientation dans les différentes couches s'entre-croisant ou en se croisant mutuellement les unes avec les autres de façon sécants. Afin d'obtenir une telle orientation uniaxiale, la seconde matière doit être très encline à céder ou à se déformer, par exemple parce qu'elle est toujours fondue ou semi-fondue alors que la première matière est solide et les filaments de la première matière doivent être maintenus rectilignes par une contrainte de tension biaxiale.

Bien que le procédé précité résolve en principe les problèmes de l'obtention d'une épaisseur plus faible et d'une largeur plus grande dans des stratifiés à plis croisés, on a constaté quelques difficultés essentielles au cours des développements techniques récents. Il s'est confirmé que le procédé d'extrusion était commercialement réalisable ou faisable pour la fabrication d'un film non orienté à résistance élevée à la propagation de la déchirure mais avec une faible résistance aux chocs ou résilience due au manque ou défaut d'orientation. Cependant, des inconvénients essentiels furent constatés en corrélation avec une extension biaxiale. Comme cela est également indiqué dans le mémoire descriptif précité, on doit employer un nombre relativement grand de rangées de dents dans la filière d'extrudage afin d'obtenir la finesse de fibre

qui est nécessaire pour le système d'extension, d'étirement ou de mise en tension.

5 Cela rend cependant difficile l'entretien de la filière et provoque des "accrochages ou suspensions" fréquents de morceaux de polymère entre les dents. En outre, l'interaction entre les dents dans une moitié ou demi-partie de la filière et celle se produisant dans l'autre moitié ou demi-partie rendaient nécessaire soit l'utilisation de quantités excessives de matière pour couche médiane molle ou bien la limitation du
10 peignage à deux zones de surface relativement minces de la feuille. En outre, il était très difficile de rétablir et de maintenir ou conserver les conditions d'extension biaxiale nécessaires pour obtenir une orientation moléculaire généralement uniaxiale telle que décrite.

15 Le procédé conforme à la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les opérations consistant à l'atténuation ou l'extension à l'état fondu pendant l'extrusion de chacune d'au moins deux couches d'au moins un mélange de polymères fondu pour impartir au polymère un grain ou une direction
20 de fibres unidirectionnel avec une direction marquée d'aptitude à se fendre quand il est solidifié, à réunir avant ou après solidification desdites couches les couches en une feuille commune. Plus précisément, le procédé comprend les opérations consistant à faire tourner au moins deux courants
25 d'écoulement tubulaires concentriques de mélanges de polymères fondus l'un par rapport à l'autre pendant le passage à travers une filière d'extrusion tout en atténuant ou étirant à l'état fondu fortement chaque courants substantiellement dans une direction pour former dans chaque courant un grain de direction
30 différente de celle du courant adjacent ou des courants adjacents et à réunir ensuite lesdits courants tubulaires granulaires en une feuille stratifiée pendant qu'ils sont toujours à l'état fluide avant de quitter ladite filière d'extrusion, lesdites directions de grain ou de fibres de couches adjacentes s'étendant ici suivant une configuration entrecroisée tout
35 en formant une liaison adhérente généralement faible entre lesdites couches. On solidifie ensuite la feuille stratifiée si elle n'est pas déjà solide et on oriente enfin biaxialement la feuille stratifiée solide ainsi obtenue en plusieurs opérations
40 à une température suffisamment basse pour maintenir une apti-

tude importante à se fendre dans chaque couche.

Il est essentiel que la liaison adhérente entre les couches granulaires soit généralement faible afin de permettre qu'un délaminage local par séparation et décollement ait lieu pendant la propagation des déchirures.

Le produit ainsi fabriqué possède des propriétés qui sont plus particulièrement décrites dans la première demande divisionnaire qui correspond à la demande française n°7521260. C'est ainsi, comme cela est expliqué dans la demande mentionnée ci-dessus, que l'on peut obtenir après solidification du stratifié sous forme de film une structure fibreuse en grain ayant une orientation prédominante d'aptitude à se fendre.

En ce qui concerne l'orientation biaxiale, il s'est avéré essentiel de l'exécuter en plusieurs opérations, étapes ou phases qui sont chacune généralement essentiellement uniaxiales. L'opération d'extension ou d'étirement est exécutée de préférence à une température relativement basse, par exemple à la température ambiante. Cette opération d'étirage ou d'extension biaxiale consiste à appliquer des forces d'étirage ou d'extension latéral réparties généralement uniformément ou régulièrement sur le plan du matériau en feuille.

Avantageusement, l'étirage biaxial précité peut être exécuté en plusieurs opérations d'étirage ou extension latéral par impression linéaire pour fléchir ou déformer le matériau en feuille suivant une configuration de section transversale temporairement plissée et uniformément ou régulièrement répartie et en une ou plusieurs opérations d'étirage ou d'extension longitudinal.

La configuration temporairement plissée précitée peut être réalisée par plusieurs opérations d'étirage ou d'extension latéral entre des rouleaux cannelés, les plis formant des striations qui sont parallèles à la direction longitudinale du matériau en feuille ou forment un petit angle avec celles-ci. De plus, on peut permettre une contraction latérale importante de la feuille pendant l'étirage longitudinal précité, enfin on peut prévoir que les opérations d'étirage latéral essentiellement terminée avant le commencement

de l'étirage longitudinal. Cette méthode d'étirage est plus particulièrement décrite dans la troisième demande divisionnaire issue de la demande française n° 7521260.

L'invention concerne aussi un appareillage pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description explicative qui va suivre, qui fait référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs illustrant divers modes de réalisation spécifiques de l'invention et dans lesquels :

- la figure 1 représente une vue en coupe à travers une filière d'extrusion pour la fabrication d'un produit en feuille conforme à l'invention ;

- la figure 2 est une vue en perspective à sections déplacées illustrant le principe d'une filière d'extrusion à deux fentes de sortie tournant en sens inverse et avec des moyens pour extruder deux couches à travers chaque fente ;

- la figure 3 représente une chaîne opératoire de travail dans un procédé préféré d'extension d'étirage à froid ;

- la figure 4 est une vue de détail des rouleaux cannelés ou à rainures qui accomplissent l'extension ou l'élongation latérale dans des zones irrégulières ou inégales appelées "striations" ;

- la figure 5 est un croquis schématique, tracé à une échelle agrandie, de la configuration des striations et de l'orientation dans celles-ci, d'un film étiré, tendu ou allongé de façon croisée conformément à la chaîne d'opératoire de travail selon la figure 3 ; et

- la figure 6 est une vue agrandie en coupe transversale du film selon la figure 5 tel que révélé en réalité par microscopie mais où, par souci de clarté, l'épaisseur est représentée à une échelle double de celle de la largeur.

La filière d'extrusion, représentée sur la figure 1, est un exemple montrant comment exécuter le procédé, dans

laquelle deux dispersions d'un polymère dans un polymère sont extrudées dans une chambre collectrice commune à travers deux rangées de cloisons qui tournent dans des sens opposés. Les deux courants ou flux de dispersion 1 et 2 sont amenés à travers deux canaux ou conduits d'entrée dans la partie inférieure de la filière respectivement jusqu'à des canaux ou conduits annulaires 4 et 5 dans les deux parois prévues dans la voie de passage 6 dans laquelle les deux anneaux ou couronnes 7 et 8 sont déplacés dans des sens opposés par des moyens d'entraînement ou de commande, par exemple par des dents et des roues dentées (non représentées). Les deux anneaux ou couronnes 7 et 8 sont pourvus respectivement de rangées de cloisons 9 et 10 par lesquelles sont formées deux rangées d'ouvertures 11 et 12 à travers lesquelles les deux dispersions sont extrudées dans la chambre collectrice 15 formée par les deux parties ou pièces 13 et 14 et se terminant par la fente de sortie 16. Par souci de simplification, les cloisons 9 et 10 sont représentées comme s'étendant radialement mais, en réalité, elles sont placées suivant un certain angle par rapport à la direction radiale pour empêcher la formation de lignes ou traces de filière dans la feuille extrudée. Par l'extrusion à travers les deux anneaux rotatifs ou couronnes tournantes 7 et 8, les deux dispersions seront chacune atténuée, ou étirées à l'état fondu et acquerront ainsi une morphologie fibrillaire. Les deux rangs de courants ou flux atténués ou étirés à l'état fondu se réuniront ensuite dans la chambre collectrice 15 et formeront un stratifié ayant une morphologie fibreuse entre-croisée. L'épaisseur de ce stratifié est réduite par le passage à travers la fente de sortie 16 et en outre par une opération normale d'étirage vers le bas et de soufflage. Après cela, le film est étiré, tendu ou allongé à la fois dans la direction longitudinale et dans la direction transversale à une température relativement basse. En raison des deux directions différentes des fibres, les deux moitiés ou demi-parties du film présenteront des tendances à se fendre dans des directions différentes pendant le déchirement. Les matériaux, dont les

deux moitiés ou demi-parties sont formées, sont choisis de façon qu'ils adhèrent médiocrement l'un à l'autre.

5 La matière se séparera ainsi par délaminage ou décollement dans une petite zone autour de l'incision ou de l'entaille à partir de laquelle la déchirure se produit et cela amortira ou adoucira l'effet d'entaille.

10 La filière, représentée sur la figure 2, consiste en quatre parties ou pièces principales, à savoir une partie ou pièce d'entrée fixe 17 pour la distribution ou répartition circulaire des polymères comme cela est expliqué ci-dessous, une partie ou pièce portante fixe 18 et, supportée par celle-ci, les deux parties rotatives ou pièces tournantes 19 et 20 qui forment un orifice de sortie 21. Les polymères A et B sont amenés jusqu'à l'élément d'entrée 17 où ils sont
15 distribués suivant des courants et écoulements circulaires concentriques. Le polymère A est extrudé à travers les conduits annulaires 22 et 23 pour lesquels une ou deux machines extrudeuses peuvent être employées. Le polymère B est extrudé à travers le conduit annulaire 24. Pour une répartition régulière ou uniforme, les conduits 22, 23, et 24 sont pourvus
20 de chicanes ou déflecteurs de distribution ou d'autres moyens de répartition (non représentés).

Par souci de clarté, les paliers ou portées d'appui et les garnitures de joint d'étanchéité ou jonctions hermétiques
25 entre la partie portante 18, la partie tournante 19 et la partie tournante 20, ne sont pas représentés et les commandes d'entraînement pour les éléments 19 et 20 ne le sont également pas.

30 A partir des trois conduits annulaires 22, 23 et 24, les courants de polymère passent par la partie portante ou d'appui 18 à travers trois rangs circulaires de canaux ou conduits 25, 26 et 27 communiquant respectivement chacun avec une chambre annulaire 28, 29 et 30.

35 Les deux parties tournantes 19 et 20 sont de préférence entraînées en rotation à des vitesses presque égales mais dans des sens différents comme cela est indiqué par les flèches 31 et 32. Chaque partie rotative constitue elle-même une

filière de co-extrusion pour deux couches dont l'une est constituée par le polymère A et l'autre par le polymère B. Par souci de clarté, des chiffres de référence pour l'explication de l'écoulement sont indiqués seulement sur la partie 20 mais l'écoulement à travers la partie 19 est similaire. Depuis la chambre 29, le polymère A passe dans la partie tournante à travers des canaux 33 tandis que le polymère B passe de la chambre 30 dans la partie tournante à travers des canaux 34. A l'intérieur de la partie tournante se trouvent deux conduits annulaires 35 et 36 en communication respectivement avec les canaux 33 et 34 et séparés l'un de l'autre par une paroi circulaire mince 37.

Après avoir passé ou franchi le bord ou l'arête de la paroi 37, les polymères A et B se rejoignent pour se confondre ou fusionner ensemble dans une chambre collectrice annulaire 38 qui se termine par l'orifice de sortie 21. Par le passage à travers la chambre collectrice 38 et dans l'orifice de sortie 21, l'épaisseur de la feuille fluide est fortement réduite, de sorte que la matière est ainsi atténuée, amincie ou réduite par étirage à l'état fondu.

Les cloisons de séparation, respectivement entre les canaux adjacents 33 et 34, doivent être à profil ou contour hydrodynamique comme cela est représenté. Par souci de clarté, elles s'étendent radialement dans le dessin mais en réalité elles doivent former un certain angle avec cette direction pour réduire la tendance à la formation de lignes ou traces de filière.

Le "polymère A" est un mélange de deux polymères incompatibles ou semi-compatibles tandis que le "polymère B" est destiné à conférer, à la feuille, une tendance appropriée au délaminage ou décollement. Il peut par conséquent consister par exemple en une substance élastomère qui est médiocrement adhésive pour les deux couches de polymère A et peut être extrudé en bandes. Cependant, si les canaux 22 et 23 sont alimentés avec deux mélanges de polymères différents qui sont mutuellement incompatibles, le polymère B peut être une substance adhésive ou collante ayant une liaison adhérente rela-

tivement forte avec les deux mélanges de polymères et il doit dans ce cas être extrudé en bandes ou être interrompu autrement.

5 Une méthode préférée d'extension et d'étirage à froid est réalisée selon la chaîne opératoire de la figure 3 sur laquelle la section "Q" est la ligne d'extension ou d'élongation transversale est la section "R" et la ligne d'extension ou d'étirage longitudinal. Le système de rouleaux dans la section "Q" se compose de rouleaux pinceurs menés ou entraînés 71, de rouleaux ou cylindres cannelés menés 72, de rouleaux fous de guidage ou de renvoi 73 et de rouleaux banane 10 74. Les rouleaux banane 74 servent, après chaque opération, à éliminer, par étirage, les plis produits par l'extension ou l'élongation latérale. En passant sur le rouleau fou de renvoi 15 75, le film 79 pénètre dans la section "R" qui constitue la ligne d'étirage ou d'extension longitudinale où il est tiré à travers un bain d'eau 76 servant à éliminer la chaleur d'extension ou d'élongation et à maintenir une température d'extension appropriée, par exemple à une valeur de 20°C à 20 40°C pour parvenir sur une bobine 77.

La flèche 78 indique la direction de défilement dans la machine.

25 Sur la figure 4, une paire de rouleaux cannelés 72 est représentée en détail avec le film 79 pressé et étiré où allongé entre les dents 80 des rouleaux ou cylindres 72.

Sur la figure 5, les longueurs relatives des flèches dans les striations I et II du film 79 indiquent les quantités relatives d'orientation réalisées par la méthode d'extension biaxiale illustrée par les figures 3 et 4.

30 Sur la figure 5 ainsi que sur la figure 6, les chiffres de référence I et II indiquent les striations qui ont généralement une largeur variable et une nature irrégulière ou inégale. Il est à noter en outre que les couches extérieures 81 et 82 du film 79 ne sont pas toujours symétriques par rapport à la couche médiane ou intermédiaire mince 83. Cette 35 asymétrie sert en outre à réaliser une "fourche ou bifurcation" de déchirure.

Pour des raisons économiques, la présente invention est particulièrement utilisable en corrélation avec des mélanges qui contiennent principalement des polyoléfines cristallines. Les meilleurs pour la plupart des applications ordinaires sont des mélanges de polypropylènes et de polyéthylène de haute ou de basse densité. La question de savoir quel rapport de mélange doit être appliqué et si un polyéthylène de haute ou de basse densité doit être utilisé dépend de la raideur ou rigidité désirée, de la résistance mécanique à basse température et en général des propriétés de résistance mécanique qui sont particulièrement désirées. Afin d'obtenir une résistance de cohésion suffisante dans chaque couche, le polypropylène doit être soit un copolymère semi-compatible avec le polyéthylène, par exemple avec une teneur de 2% à 5% en éthylène ou bien on devra utiliser un "agent alliant" approprié. A ce propos, il est suffisant de maintenir des teneurs élevées en modification atactique dans le polypropylène isotactique ou syndiotactique pendant la fabrication de ce polymère au lieu d'éliminer cette "impureté" comme cela est fait normalement. C'est un but spécial de l'invention que du propylène à haute teneur en matière atactique puisse être rendu largement utilisable.

Sont aussi économiquement intéressants des mélanges de propylène et d'un élastomère tel que par exemple du caoutchouc à base d'éthylène-propylène, le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, le polyisobutylène ou un "caoutchouc thermoplastique" à base de butadiène/styrène.

Quand une résistance particulièrement élevée à basse température et/ou une grande flexibilité ou souplesse sont désirées, des mélanges de polyéthylène de faible densité et d'un caoutchouc semi-compatible sont préférables. On comprendra que le mélange n'a pas besoin d'être formé par mélangeage ou malaxage mécanique mais peut être formé déjà dans l'opération ou le processus de polymérisation. Ainsi, du polypropylène avec une teneur extrêmement élevée en composant atactique peut être utilisable sans aucune addition en mélange et les processus opératoires connus de polymérisation,

qui visent à réaliser des mélanges de polypropylène, de polyéthylène et de polymères en blocs, en masse ou séquencés entre eux peuvent aussi être adoptés.

5 En considérant des polymères en dehors des groupes de polyoléfinés, les combinaisons suivantes peuvent par exemple être utilisables pour des usages spéciaux :

a) Polyester/polyamide ou polyuréthane; b) polyester ou polyamide/polycarbonate; c) copolymères de vinylidène en différentes combinaisons.

10 En plus des couches ayant la morphologie spéciale telle que décrite, il peut aussi y avoir des couches à propriétés spéciales. Ainsi, il est presque toujours avantageux de co-extruder des couches superficielles ou de surface minces d'un composant adhésif approprié afin de permettre le collage ou
15 scellement du stratifié sans destruction de l'orientation. Comme autre exemple, il sera aussi souvent nécessaire ou avantageux, spécialement pour l'emballage de denrées alimentaires ou de nourriture, d'ajouter une ou plusieurs couches spéciales pour améliorer des propriétés de barrage ou de barrière, de
20 protection ou d'écran.

Le stratifié à haute résistance mécanique conforme à l'invention est considéré comme étant avantageux pour emploi dans les domaines suivants :

25 1) Emballage de produits ou denrées alimentaires ou de nourriture : sacs pour service dur ou de grande fatigue pour denrées alimentaires en général, constitués par 100% de matière plastique ou combiné avec du papier. Emballage pour denrées alimentaires congelées.

30 2) Emballage pour produits non alimentaires : sacs pour engrais, sacs pour ciment, sacs pour produits chimiques précieux ou de prix, tels que par exemple des granules de matière plastique, sacs pour produits chimiques grossiers (par exemple sel gemme, morceaux de roche) et pour d'autres articles pointus
35 aigus ou effilés, enveloppes de plaques ou tôles d'acier, emballages de tapis, emballages ou enveloppes de ballots ou de balles, par exemple de coton ou de laine, enveloppes pour

vieux meubles encombrants ou emballages de bois de charpente, de construction ou en grume, sacs pour épicerie, emballage individuel de pièces de machine, d'armes, etc., sacs de stérilisation pour objets lourds ou pointus, aigus ou effilés, divers : par exemple pour le textile, pour les vêtements ou habits, pour le papier, pour des drogues, pour des savons, pour des articles de toilette, hygiéniques ou sanitaires, pour le tabac.

3) Film se rapportant à des récipients : enveloppe rétrécissable et enveloppe extensible pour palettes ou analogues, sacs à ordures, déchets ou immondices, en particulier sacs de compacteur, paquets ou colis d'expédition industrielle.

4) Usages autres que l'emballage, l'empaquetage ou l'enveloppe : film de fumigation, couverture de terre pour contrôle d'érosion, revêtement ou garnissage dans des étangs ou bassins d'eau, réservoirs d'eau et construction de canaux, couches d'assise sous-jacentes pour routes ou chaussées, pare-brise, films pour serres, films de protection de plantations ou de végétaux (pour l'agriculture et l'horticulture), couverture sur des dépôts ou tas de produits agricoles et horticoles, de sel, etc., protection des animaux contre les intempéries ("habits" pour animaux), imperméables ou manteaux de pluie, tentes, structures architecturales gonflables, structures gonflées à l'eau, structures flottables ou volantes plus légères que l'air, constructions à nervures (architecturales, récipients ou réservoirs peu coûteux), coussins ou matelas comme éléments de remplissage dans des navires de charge ou de transports de marchandises, revêtements ou garnissages de voitures ou de wagons de chemin de fer, couvertures ou revêtements de camions ou de véhicules utilitaires, protection contre les intempéries sur des bâtiments en construction, barrière ou bâche imperméable de protection contre l'eau par-dessus des constructions en ciment pour retarder le séchage, isolation de toiture sous bardeaux, aisseaux, échandoles ou tavaillons, isolation de locaux réfrigérants ou chambres froides, "films-membranes" dans la construction de maisons, tuile ou carrelage de plafond, papiers divers pour bâtiments ou constructions

(en stratification avec du papier, constructions de piscines ou bassins de natation à bon marché, rubans industriels.

On comprendra que les nouveaux procédés et appareils d'extrusion décrits ci-dessus, qui font emploi de pièces ou parties tournantes de filière, auront aussi certaines applications utiles en dehors du domaine des films avec grains et formés d'un mélange de polymères. Ainsi, ils peuvent être employés pour extruder et stratifier des films sans "grain" tel que décrit, qui sont toujours applicables avantageusement pour certains usages.

Exemple 1.

Une série de feuilles à base de polyoléfine fut produite par la filière d'extrusion représentée sur la figure 2. Le diamètre de la fente de sortie 21 de la filière était de 130 mm et la largeur de cette dernière était de 1 mm. La plus grande largeur de la chambre collectrice 38 était de 4 mm, ce qui signifiait que la quantité d'atténuation ou d'étirage à l'état fondu, pendant le passage à travers la chambre collectrice en direction de la fente de sortie, était plus petite que la valeur préférable. La température d'extrudage était d'environ 240°C.

Après le découpage longitudinal du film tubulaire, l'étirage ou l'extension fut d'abord exécuté latéralement en un nombre d'opérations compris entre 4 et 8 opérations et, ensuite, longitudinalement en un nombre d'opérations compris entre 2 et 4 opérations.

La composition, la largeur du tube plat ou aplati (mesure du rapport de gonflement ou de soufflage), la température d'étirage, le rapport d'étirage et les résultats ressortent du tableau ci-dessous. Le symbole "Nov" désigne le Novolène, un polypropylène polymérisé à phase gazeuse avec une teneur relativement élevée en modification atactique, le symbole "PE" désigne le polyéthylène à basse densité, le symbole "CEP" désigne le caoutchouc d'éthylène-propylène et les symboles "SA 872", "7823" et "8623" désignent différents types de polypropylène avec des faibles teneurs en éthylène polymérisé.

	Composition de la couche externe	Composition de la couche médiane	Température et orientation en %	Largeur de tube en cm	Déchirement sur languettes DM DT	Résistance au choc d'un dard tombant (en J)
1	70% 7823, 20% PE, 10% CEP	PE - 10%	à froid 100%	30	3,3 1,8	3,39
2	80% 7823, 20% CEP	PE - 10%	à froid 100%	30	1,7 1,6	3,39
3	80% 7823, 20% CEP	PE - 20%	à froid 100%	30	2,7 2,3	3,39
4	70% SA872, 30% PE	PE - 10%	à froid 50%	30	7,1 4,6	2,71
5	- " -	PE - 10%	à froid 100%	30	5,7 2,1	3,39
6	- " -	PE - 10%	à chaud 50%	30	9,0 4,5	2,71
7	- " -	PE - 10%	à chaud 100%	30	7,5 3,0	2,03
8	- " -	PE - 10%	à froid 50%	45	6,6 1,4	2,71
9	- " -	PE - 10%	à froid 100%	45	2,6 1,4	2,71
10	- " -	PE - 10%	à chaud 50%	45	5,8 2,4	2,71
11	- " -	PE - 10%	à chaud 100%	45	6,4 2,3	2,98
12	100% SA 872	PE - 10%	à froid 100%	30	1,2 3,3	3,39

	composition de la couche externe	Composition de la couche médiane	Température et orientation en %	Largeur en tube en cm	Déchirement sur languettes DM MF	Résistance au choc d'un dard tombant (en J)
13	100% SA 872	PE - 10%	à froid 100%	30	2,0 1,1	2,03
14	- " -	50/50 CEP/ PE - 10%	à froid 100%	30	2,1 1,5	3,39
15	- " -	50/50 CEP/ PE - 10%	à chaud 50%	30	3,1 2,1	2,03
16	- " -	50/50 CEP/ PE - 10%	à chaud 100%	30	1,4 1,4	2,03
17	- " -	CEP - 10%	à froid 100%	30	5,6 2,8	2,71
18	80% 7823, 20% CEP	CEP - 10%	à froid 100%	30	4,4 1,9	5,42
19	70% 7823, 20% PE, 10% CEP	CEP - 10%	à froid 100%	30	4,5 2,9	4,07
20	70% SA 872, 30% PE	CEP - 10%	à froid 50%	30	6,4 3,0	2,03
21	- " -	CEP - 10%	à froid 100%	30	3,9 2,1	4,07
22	- " -	CEP - 10%	à chaud 50%	30	4,9 3,9	2,03
23	- " -	CEP - 10%	à chaud 100%	30	5,2 3,4	2,71
24	- " -	CEP - 10%	à froid 50%	45	6,0 5,0	2,03

	Composition de la couche externe	Composition de la couche médiane	Température et orientation en %	Largeur du tube en cm	Déchirement sur languettes DM DT	Résistance au choc d'un dard tombant (en J)
25	70% SA 872, 30% PE	CEP - 10%	à froid 100%	45	5,0 3,2	4,07
26	- " -	CEP - 10%	à chaud 50%	45	5,6 3,9	2,03
27	- " -	CEP - 10%	à chaud 100%	45	5,0 5,4	2,71
28	85% 8623, 10% PE, 5% CEP	CEP - 10%	à froid 100%	30	0,63 0,32	2,71
29	90% 8623, 10% CEP	CEP - 10%	à froid 100%	30	0,45 0,26	2,71
30	100% SA 872	50/50 CEP/ PE - 20%	à froid 100%	30	4,4 4,3	4,07
31	100% SA 872	50/50 CEP/ PE - 5%	à froid 100%	30	4,5 3,5	2,71
32	80% SA872, 10% PE, 10% CEP	50/50 CEP/ PE - 10%	à froid 100%	30	3,4 6,3	4,07
33						
34	70% Nov, 30% PE	50/50 CEP/ PE - 10%	à froid 100%	30	4,8 2,4	3,39
35	70% PE, 30% Nov	CEP - 10%	à froid 100%	30	4,9 4,2	5,42

	Résistance à l'éclatement de MULLER (en bars)	Résistance à la perforation de Beach DM DT	Résistance au déchirement trapézoïdal DM DT	Résistance au déchirement d'Elmendorf DM DT	Poids de base (g/m ²)
1	1,38	129 136	6,5 7,1	500 - 1400 500 - 1300	73,5
2	2,07	242 228	8,9 6,8	800 - 500 - 2500	69
3	1,79	295 241	7,8 6,4	300 - 300 - 1100 1000	62
4	2,55	86 105	11,6 9,5	1200 - 400 - 2400 2000	114
5	1,86	103 118	11,9 7,7	400 - 1400 - 2000 3200	73,3
6	2,41	66 98	10,2 11,4	100 - 1500 - 1900 3200	103,7
7	2,07	67 98	13,6 12,9	500 - 2400 - 1500 3000	86,5
8	1,38	71 105	8,7 6,8	100 - 1100 - 800 2600	77
9	1,31	69 120	7,8 5,0	200 - 2200 - 2900 3200	63,4
10	1,72	44 52	7,7 8,2	300 - 1100 - 1100 3200	77,8

	Résistance à l'éclatement de MULLEN (en bars)	Résistance à la perforation de Beach	Résistance au déchirement trapézoidal	Résistance au déchirement d'Elmendorf	Poids de base (g/m ²)
	DM DT	DM DT	DM DT	DM DT	
11	1,38	86 88	9,9 8,7	900 - 1900 900 - 3200	61,1
12	1,45	113 103	6,3 5,4	200 - 1800 600 - 2200	54,6
13	1,52	70 68	7,9 5,8	310 800 - 2100	79
14	1,52	126 140	5,3 7,4	200 - 3000 1500 - 3200	70,4
15	1,79	56 44	9,5 8,1	300 - 3200 100 - 300	83,7
16	2	72 64	10,7 7,8	150 - 2500 200 - 3200	71,5
17	2	83 105	9,8 8,9	700 - 3200 800 - 2000	84,5
18	1,59	327 278	12,5 8,4	700 - 3000 1400	88,4
19	1,38	212 187	10,4 9,0	1000 - 3200 900 - 1300	71,4
20	1,59	93 105	10,3 8,9	300 - 3200 1100 - 3200	74,8

	Résistance à l'éclatement de ^{MULLER} (en bars)		Résistance à la perforation de Beach		Résistance au déchirement trapézoïdal		Résistance au déchirement d'Elmendorf		Poids de base (g/m ²)
	DM	DT	DM	DT	DM	DT	DM	DT	
21	1,45	115	100	115	8,2	7,6	300 - 3200	700 - 2100	70
22	1,79	71	55	71	11,5	9,4	600 - 2400	1200 - 2500	86,9
23	1,38	116	110	116	8,6	10,2	200 - 2200	700 - 1600	64,8
24	1,79	149	67	149	13,2	10,1	1400 - 3000	800 - 2000	88,7
25	1,59	145	124	145	11,5	7,9	1100 - 2500	1000 - 2300	82,9
26	1,59	101	120	101	9,6	9,3	320 - 3200	1200 - 3200	83
27	1,45	113	116	113	5,7	8,9	640 - 3200	600 - 2700	76
28	1,38	50	105	50	2,4	1,8	350	96	66,3
29	1,03	73	66	73	1,8	1,5	240	96	74
30	1,65	94	99	94	9,0	7,7	600 - 2000	2000 - 3200	73,8

	Résistance à l'éclatement de MULLER (en bars)	Résistance à la perforation de Beach DM DT	Résistance au déchirement trapézoïdal DM DT	Résistance au déchirement d'Elmendorf DM DT	Poids de base (g/m ²)
31	1,59	74 107	8,6 8,4	1400 - 700 - 3000 2700	81,7
32	1,72	110 117	8,4 9,4	700 - 2400 2000	70,4
33					
34	1,59	228 194	7,0 7,9		68
35	1,59	336 383	8,6 6,7		71,2
36					

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la liaison adhésive faible est obtenue en co-extrudant entre lesdites couches un polymère destiné à contrôler la force d'adhésion.

5 7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère destiné à contrôler l'adhésion est extrudé en bandes ou est interrompu autrement.

10 8. - Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que le polymère contrôlant l'adhésion est un élastomère présentant une médiocre adhésion au matériau ou aux matériaux en polymère qui forment les couches tubulaires.

15 9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche est formée d'un ensemble de courants et en ce que l'étirage à l'état fondu est réalisé en faisant passer le matériau à travers une rangée de cloisons.

20 10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'étirage à l'état fondu est obtenu par la réduction de l'épaisseur de la couche tubulaire fondue.

25 11. - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'avant de réunir les couches avec des directions d'étirage mutuellement entre-croisées, chaque couche est formée en faisant passer deux, ou plus, couches tubulaires de différents matériaux en polymère ensemble à travers une partie rotative commune de filière et en les co-extrudant dans une chambre commune de la même partie rotative de filière pour former une couche tubulaire composite en rotation.

30 12. - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la co-extrusion dans la partie rotative commune de filière a lieu au-dessus d'une bordure circulaire.

35 13. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le produit stratifié solidifié est étiré biaxialement à l'état solide en au moins deux étapes séparées qui sont chacune essentiellement uniaxiales.

14. - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étirage à l'état solide est réalisé substantiellement à la température ambiante.

5 15. - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte plusieurs étapes d'étirement latéral dans l'cartement entre des rouleaux cannelés dont les cannelures sont parallèles ou forment un petit angle par rapport à la direction longitudinale du matériau stratifié en feuille.

10 16. - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte un étirage longitudinal du stratifié après l'étirage latéral.

17. - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'une contraction latérale importante est effectuée pendant l'étirage longitudinal précité.

15 18. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau de polymère pour les courants tubulaires se compose essentiellement de polyoléfines.

20 19. - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau de polymère pour au moins un des courants tubulaires se compose essentiellement de polypropylène cristallisable.

25 20. - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau de polymère pour au moins un des courants tubulaires se compose essentiellement de polyéthylène à haute densité.

30 21. - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'en vue de contrôler la force de liaison un caoutchouc éthylène-propylène est co-extrudé entre les couches tubulaires.

22. - Produit stratifié caractérisé en ce qu'il est obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

35 23. - Appareil pour l'exécution du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une filière de co-extrusion circulaire ayant une fente de sortie, des moyens pour alimenter vers la fente au moins deux couches

concentriques tubulaires comprenant chacune un courant ou un ensemble de courants d'un matériau de polymère fondu, des moyens pour mettre en rotation les couches l'une par rapport à l'autre dans la filière et pour simultanément
5 étirer à l'état fondu chaque couche substantiellement dans une direction, des moyens pour co-extruder entre lesdites couches un polymère en vue de contrôler la force d'adhésion, et des moyens pour réunir les couches dans la filière, avec leurs directions d'étirage à l'état fondu mutuellement
10 entre-croisées, immédiatement avant leur passage à travers la fente de sortie.

24. - Appareil selon la revendication 23, caractérisé en ce que les moyens pour mettre en rotation les couches dans la filière l'une par rapport à l'autre comportent des
15 moyens pour mettre en rotation les côtés opposés de la fente de sortie l'un par rapport à l'autre.

25. - Appareil selon les revendications 23 ou 24, caractérisé en ce que les moyens pour former chacune des couches comportent des moyens pour faire passer deux, ou plus,
20 couches tubulaires de différents matériaux de polymère ensemble à travers une partie rotative commune de filière et des moyens pour les co-extruder dans une chambre commune de la même partie de filière.

FIG.1.

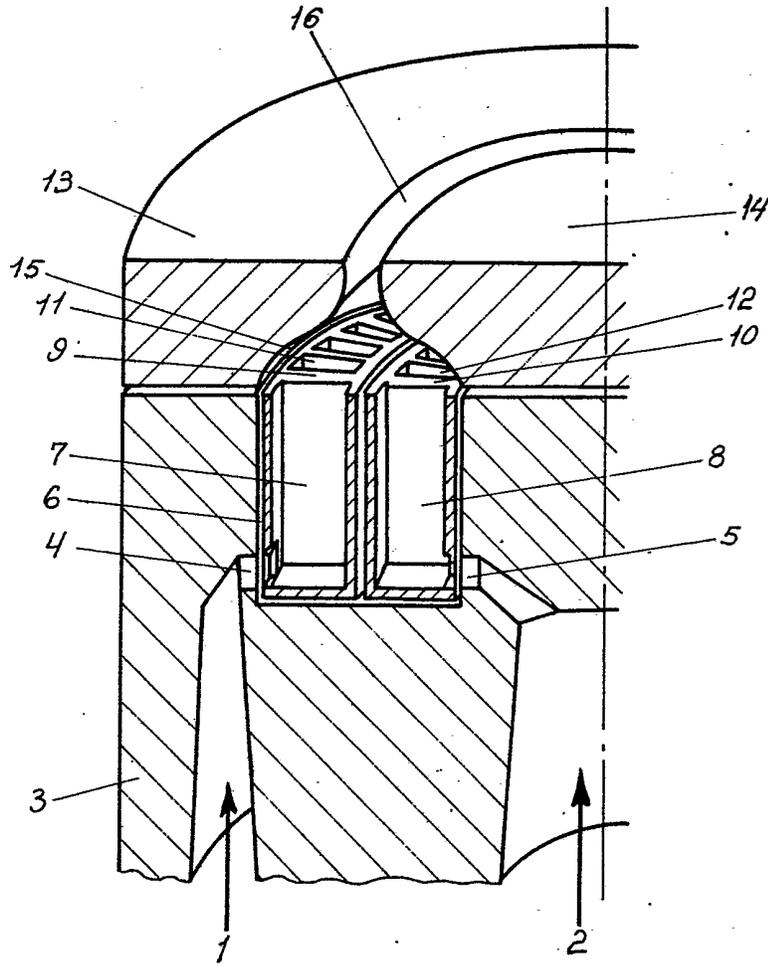


FIG. 2.

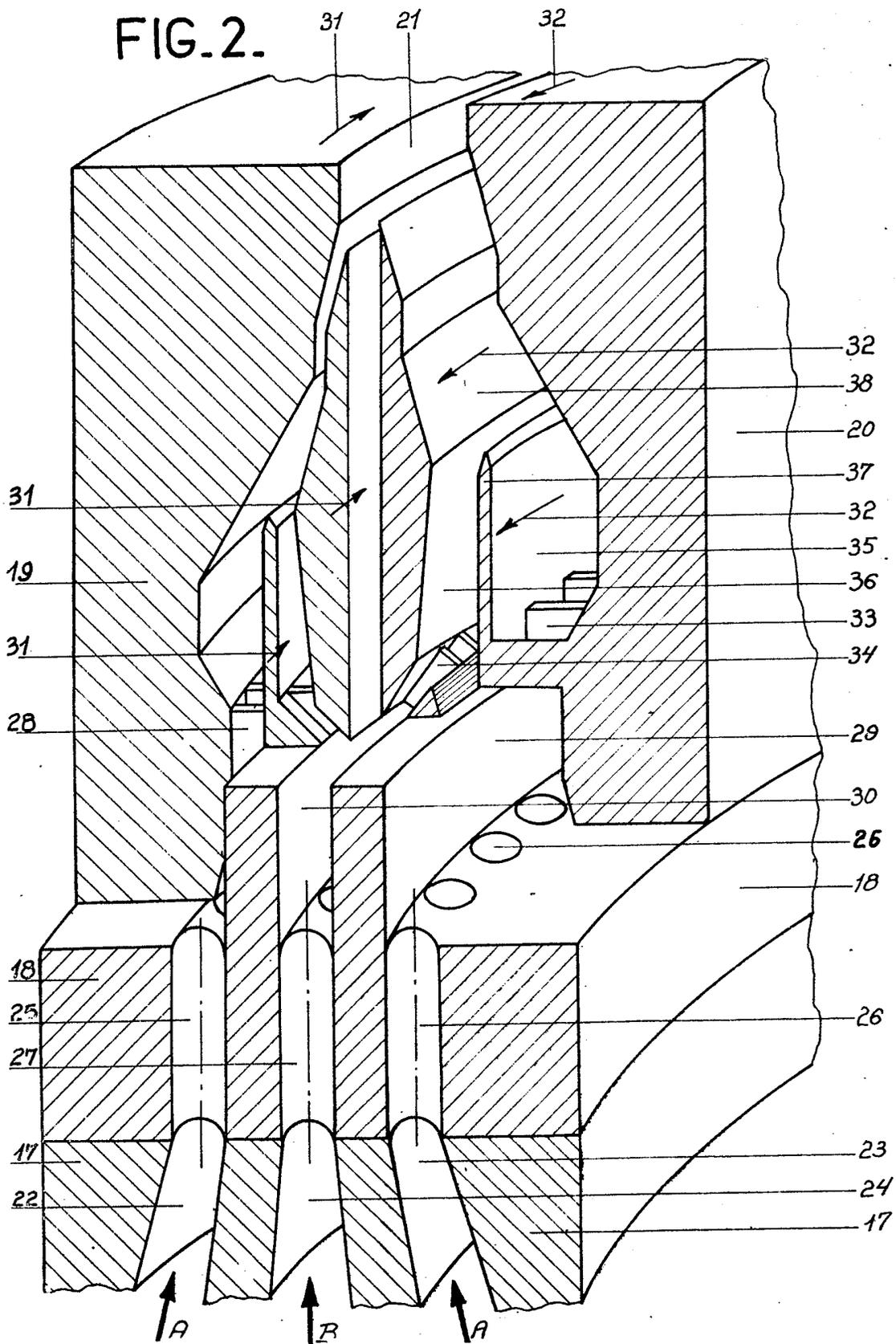


FIG. 3-

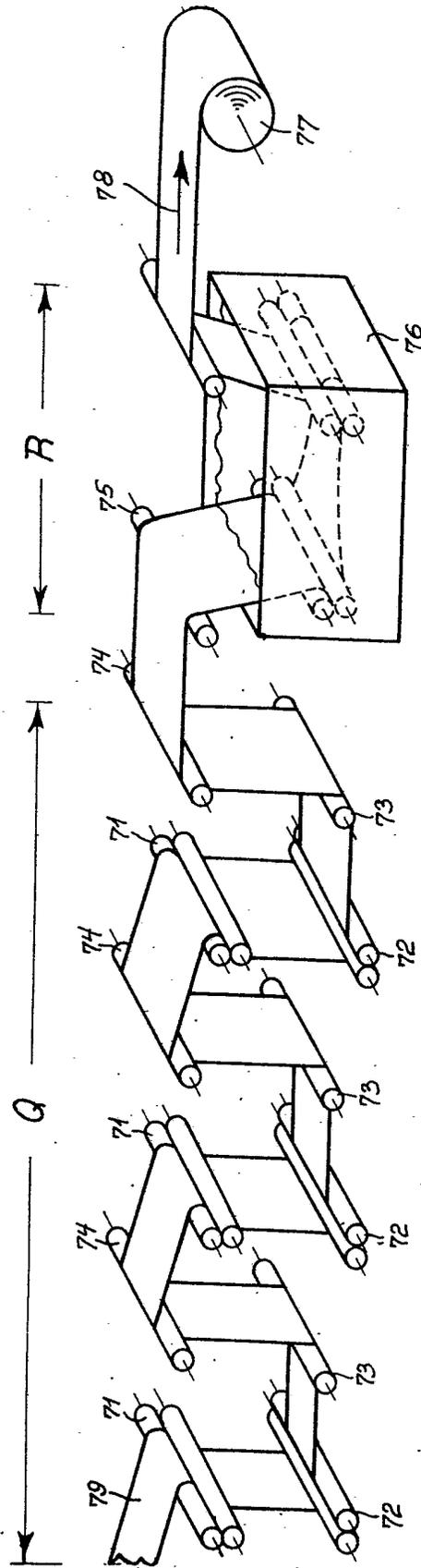


FIG. 4.

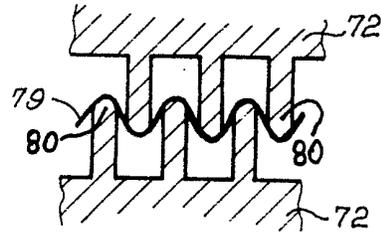


Fig. 7.

FIG. 5.

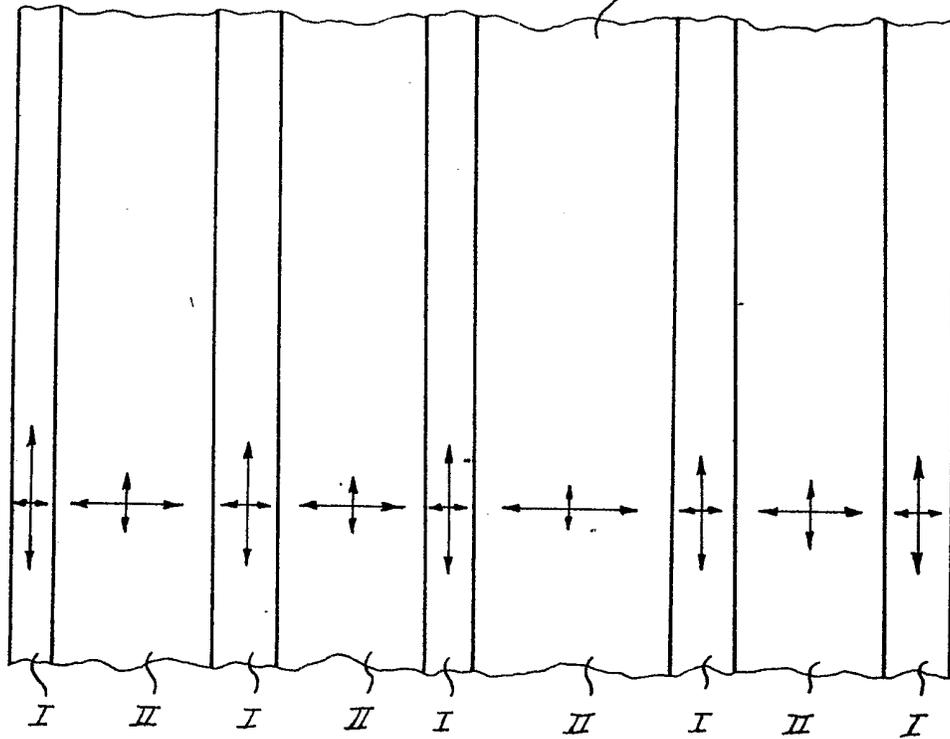


FIG. 6.

