



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: **B 32 B** 27/08
C 08 J 5/12
C 08 L 27/16
C 08 L 33/10

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

644 550

⑳ Numéro de la demande: 2084/80

㉔ Date de dépôt: 17.03.1980

㉔ Brevet délivré le: 15.08.1984

㉔ Fascicule du brevet
publié le: 15.08.1984

㉔ Titulaire(s):
Produits Chimiques Uguine Kuhlmann,
Courbevoie (FR)

㉔ Inventeur(s):
Albert Strassel, Oullins (FR)

㉔ Mandataire:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Matériau composite à base de polyfluorure de vinylidène et d'un polymère thermoplastique non compatible et son procédé d'obtention.**

⑤⑦ Le matériau composite possède au moins une face externe de polyfluorure de vinylidène et une face de polymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène. Les deux polymères sont unis l'un à l'autre sur toute leur surface par l'intermédiaire d'un polyméthacrylate d'alcoyle, lui-même au moins partiellement et étroitement allié à toute la surface des deux autres polymères.

On fabrique ce matériau en coextrudant le polyfluorure de vinylidène, un polyméthacrylate d'alcoyle et un polymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène, le polyméthacrylate d'alcoyle servant de liant intermédiaire.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite à trois composants, caractérisé en ce qu'il est formé par une association polyméthacrylate d'alcoylepolyfluorure de vinylidène et polyméthacrylate d'alcoylepolymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène, ledit matériau possédant au moins une surface externe de polyfluorure de vinylidène et une surface de polymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que les deux polymères sont unis l'un à l'autre sur toute leur surface par l'intermédiaire d'un polyméthacrylate d'alcoyle, lui-même au moins partiellement et étroitement uni à toute la surface des deux autres polymères.

3. Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alcoyle correspond à un mélange d'au moins 30% en poids de polyméthacrylate d'alcoyle avec un autre polymère.

4. Matériau selon l'une des revendication 1 à 3, caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alcoyle est le polyméthacrylate de méthyle.

5. Procédé de fabrication du matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on coextrude le polyfluorure de vinylidène, un polyméthacrylate d'alcoyle et un polymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène, le polyméthacrylate d'alcoyle servant de liant intermédiaire.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alcoyle correspond à un mélange d'au moins 30% en poids de polyméthacrylate d'alcoyle avec un autre monomère.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène coextrudé se trouve dans une gamme de viscosité, apparente à 200° C, telle qu'il présente au moins pour deux gradients de vitesse du tableau ci-après des viscosités apparentes respectivement incluses entre les deux viscosités apparentes extrêmes indiquées:

Gradient de vitesse (s^{-1})	Valeurs des viscosités apparentes ($Pa \cdot s$)	
	minimum	maximum
3,54	$30 \cdot 10^2$	$200 \cdot 10^2$
11,81	$18 \cdot 10^2$	$93 \cdot 10^2$
35,4	$11 \cdot 10^2$	$47 \cdot 10^2$
118	$6,5 \cdot 10^2$	$21 \cdot 10^2$
354	$3,9 \cdot 10^2$	$10 \cdot 10^2$
1181	$2,3 \cdot 10^2$	$4,5 \cdot 10^2$

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alcoyle est le polyméthacrylate de méthyle.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polyméthacrylate de méthyle possède une viscosité, mesurée à 200° C, comprise entre les limites indiquées, pour un gradient de vitesse donné, dans le tableau ci-après:

Gradient de vitesse (s^{-1})	Valeurs des viscosités apparentes ($Pa \cdot s$)	
	minimum	maximum
3,54	$100 \cdot 10^2$	$500 \cdot 10^2$
11,81	$50 \cdot 10^2$	$280 \cdot 10^2$
35,4	$25 \cdot 10^2$	$150 \cdot 10^2$
118	$13 \cdot 10^2$	$80 \cdot 10^2$
354	$7 \cdot 10^2$	$50 \cdot 10^2$
1181	$3,5 \cdot 10^2$	$30 \cdot 10^2$

10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que les flux de polyfluorure de vinylidène, de polyméthacrylate d'alcoyle et de polymère thermoplastique non compatible avec le polyfluorure de vinylidène en sortie d'extrudeuses sont réunis au plus tard au niveau des lèvres de la filière.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'on interpose entre les extrudeuses et la filière un répartiteur de flux.

12. Procédé selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que la température de la filière est comprise entre 180 et 280° C.

La présente invention concerne un matériau composite constitué de polyfluorure de vinylidène, polymère présenté sous la forme abrégée PVF₂, et de polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂. Ce matériau composite est obtenu par coextrusion.

La technique de coextrusion des thermoplastiques est bien connue, elle est en particulier décrite dans «Polymer Plastics Technology and Engineering», vol. 3, pp. 49 à 68, «Coextruded films - Process and Properties», par John E. Guillothe.

De façon générale, on connaît trois façons de procéder à la coextrusion des thermoplastiques à partir d'extrudeuses conventionnelles en nombre égal au nombre de polymères à extruder. Le premier procédé consiste à extruder séparément les polymères et à les réunir en sortie de filière. Le deuxième procédé consiste à alimenter une filière unique au moyen d'au moins deux extrudeuses, la filière comportant autant de canaux qu'il y a d'extrudeuses et par conséquent de polymères à extruder. Les flux de polymères se rejoignent au niveau des lèvres de la filière, donc sensiblement juste avant la sortie de celle-ci. Le troisième procédé consiste à alimenter un répartiteur de flux au moyen du nombre voulu d'extrudeuses. Dans ce répartiteur les polymères se réunissent en un flux unique qui alimente la filière. Dans ces procédés, les débits respectifs des extrudeuses permettent habituellement de régler les épaisseurs relatives des polymères extrudés.

Alors que de nombreux polymères peuvent être coextrudés, le PVF₂ n'a pas pu être associé à d'autres polymères au moyen de cette technique. La raison provient du manque de compatibilité du PVF₂ avec les autres polymères et du manque d'adhérence bien connu des résines fluorées avec la majorité des polymères thermoplastiques. On rencontre déjà cette difficulté d'association du PVF₂ avec les autres thermoplastiques lorsqu'on lui applique la technique du plaxage qui consiste, partant de deux films fabriqués au préalable, l'un en PVF₂, l'autre en un thermoplastique quelconque, à tenter de les faire adhérer sous pression à chaud. Des essais de plaxage ont même été effectués, sans résultat, à partir d'un film de PVF₂ préfabriqué et de films de polychlorure de vinyle, de polystyrène, de polyméthacrylate de méthyle ou de copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène sortant de l'extrudeuse, c'est-à-dire à l'état pratiquement fondu. Même dans ces conditions, après refroidissement, on sépare aisément les deux polymères.

Dans l'état actuel de la technique, lorsque l'on désire associer un PVF₂ à un autre thermoplastique non compatible, il est nécessaire d'avoir recours à une colle. Ce procédé possède l'inconvénient de présenter trois phases opératoires:

- préparation du film de PVF₂,
- préparation du film de thermoplastique,
- encollage et pressage de l'un sur l'autre.

Ces opérations sont peu pratiques, lentes, nécessitent généralement l'emploi de colles à base de solvants difficiles à éliminer et ne permettent pas l'utilisation immédiate du matériau composite en raison du temps nécessaire au séchage de la colle. En outre le matériau composite obtenu manque d'unité, les interfaces restant sensibles à tous les phénomènes susceptibles de provoquer le décollement. En conséquence, on peut dire que par collage on n'obtient pas un composite unitaire, mais une simple juxtaposition d'éléments thermoplastiques dont la structure finale est hétérogène.

La présente invention remédie à ces inconvénients et permet d'obtenir un véritable matériau composite unitaire nouveau à structure homogène, les éléments étant étroitement soudés les uns aux autres. Ce matériau composite nouveau possédant au moins une face externe PVF₂ et une face de polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂ est caractérisé en ce que les deux polymères sont unis l'un à l'autre sur toute leur surface par l'intermédiaire d'un polyméthacrylate d'alcyle lui-même au moins partiellement et étroitement allié à toute la surface des deux polymères à unir. Les interfaces PVF₂/polyméthacrylate d'alcyle et polymère thermoplastique non compatible/polyméthacrylate d'alcyle se trouvent sous la forme d'un alliage tel qu'on peut se le représenter après, par exemple, un mélange à l'état fondu des composants; cette forme de liaison des composants permet de déclarer unitaire et à structure homogène le matériau composite par opposition à un matériau dit composite à structure hétérogène, qui pourrait être obtenu, par exemple, par collage; dans ce dernier cas, les interfaces ne présentant pas de zone de transition seraient nettement marquées et vulnérables. Le produit selon l'invention peut encore se définir comme un matériau composite à trois composants formé par un alliage polyméthacrylate d'alcyle/PVF₂ et polyméthacrylate d'alcyle/polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂, ledit matériau possédant au moins une surface externe de PVF₂ et une surface de polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂. La ou les faces externes de PVF₂ du matériau composite sont habituellement exemptes de polyméthacrylate d'alcyle servant de liant. Cela est compréhensible si l'on veut que le PVF₂ conserve en surface toutes ses propriétés intrinsèques.

Ce matériau composite, pour des raisons surtout d'économie, ne possède en général qu'une seule face externe en PVF₂, l'autre face externe étant représentée par le polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂. Cependant, le polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂ peut servir de base d'accrochage avec un autre matériau. Il est alors possible que ce matériau composite selon l'invention possède ses deux faces externes en PVF₂ selon la succession d'alliages suivante des trois éléments: PVF₂/polyméthacrylate d'alcyle/polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂/polyméthacrylate d'alcyle/PVF₂. C'est pourquoi, selon l'invention, on entend par face de polymère non compatible avec le PVF₂ aussi bien une face externe qu'une surface interne.

Un tel produit, qui peut se trouver dans toutes les formes habituelles des thermoplastiques telles que par exemple tubes, gaines, profilés, films, plaques, ces dernières elles-mêmes transformables selon les techniques connues, comme par exemple le thermoformage, présente un grand intérêt puisque possédant au moins une face externe résistant aux intempéries et, de façon générale, toutes les propriétés propres au PVF₂ et possédant une autre face ayant les propriétés mécaniques et, de façon générale, toutes les propriétés propres aux polymères thermoplastiques non compatibles avec le PVF₂ et cela sous la forme d'une matière structurellement unitaire et homogène.

Un tel matériau est obtenu de façon très intéressante par coextrusion et cela d'une façon d'autant plus surprenante que l'on connaît la difficulté notoire à faire adhérer le PVF₂ à un polymère thermoplastique. Il a été constaté que si on coextrude un polyméthacrylate d'alcyle, en même temps que le PVF₂ et le thermoplastique non compatible de telle sorte que le polyméthacrylate se situe entre les deux polymères, on obtient en un temps un matériau composite immédiatement utilisable dont toutes les différentes couches sont étroitement liées les unes aux autres. L'invention concerne donc également le procédé de fabrication d'un matériau composite PVF₂/polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂ caractérisé en ce que l'on coextrude le PVF₂, un polyméthacrylate d'alcyle et un polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂, le polyméthacrylate d'alcyle servant de liant intermédiaire.

Bien que tous les PVF₂ donnent des résultats plus ou moins satisfaisants, les meilleurs résultats sont obtenus avec un PVF₂ se trouvant dans une gamme de viscosité apparente à 200° C telle qu'il pré-

sente au moins pour deux gradients de vitesse du tableau ci-après des viscosités apparentes respectivement incluses entre les deux viscosités apparentes extrêmes indiquées.

Gradient de vitesse (s ⁻¹)	Valeurs des viscosités apparentes (Pa · s)	
	minimum	maximum
3,54	30 · 10 ²	200 · 10 ²
11,81	18 · 10 ²	93 · 10 ²
35,4	11 · 10 ²	47 · 10 ²
118	6,5 · 10 ²	21 · 10 ²
354	3,9 · 10 ²	10 · 10 ²
1181	2,3 · 10 ²	4,5 · 10 ²

Les viscosités apparentes dont il est fait état sont mesurées de façon connue au moyen d'un rhéomètre capillaire en tenant compte de la correction de Rabinowitch appliquée aux liquides non newtoniens.

Bien que l'épaisseur de la couche de PVF₂ soit de façon générale sans importance, il est préférable, pour des raisons économiques, de réaliser un matériau composite dont l'épaisseur de la couche de PVF₂ est comprise entre 10 µ et quelques dixièmes de millimètres. On entend également par PVF₂ non seulement l'homopolymère, mais encore les copolymères contenant au moins 70% en poids de PVF₂ ou les mélanges de PVF₂ avec d'autres polymères.

Le polyméthacrylate d'alcyle est de préférence un polyméthacrylate de méthyle ou PMMA dont la viscosité à l'état fondu peut être choisie dans la gamme des viscosités des PMMA du commerce, l'homme de l'art connaissant le moyen éventuel d'amener la viscosité à la viscosité voulue par mélange, par exemple avec de petites quantités de charges, à condition toutefois de conserver au moins 75% en poids de polyméthacrylate d'alcyle.

Il a été constaté, d'autre part, que c'est en fonction de la viscosité à l'état fondu du thermoplastique non compatible que doit être choisie la qualité de polyméthacrylate d'alcyle et éventuellement celle de PVF₂. D'excellents résultats sont obtenus avec des viscosités de polyméthacrylate de méthyle comprises entre les limites indiquées pour un gradient de vitesse donnée ci-après et mesurées à 200° C. Ces valeurs ne sont toutefois pas limitatives, en raison de la possibilité dont dispose l'homme de l'art de modifier les viscosités en fonction de la température d'extrusion.

Gradient de vitesse (s ⁻¹)	Valeurs des viscosités apparentes (Pa · s)	
	minimum	maximum
3,54	100 · 10 ²	500 · 10 ²
11,81	50 · 10 ²	280 · 10 ²
35,4	25 · 10 ²	150 · 10 ²
118	13 · 10 ²	80 · 10 ²
354	7 · 10 ²	50 · 10 ²
1181	3,5 · 10 ²	30 · 10 ²

Il est également possible d'associer par mélange au polyméthacrylate d'alcyle au moins un autre polymère thermoplastique, à condition toutefois que ce mélange contienne au moins 30% en poids de polyméthacrylate d'alcyle. Le polymère mélangé au polyméthacrylate d'alcyle peut être choisi parmi les produits des familles suivantes: les thermoplastiques fluorés, les polymères vinyliques chlorés, les polymères styréniques, le polycarbonate, les polyuréthanes, les poly(esters-séquences-éthers), les copolymères styrène/acrylonitrile/élastomère acrylique greffé, le copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène, les esters polyacryliques tels que le polyacrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle, ou les copolymères de ces esters acryliques avec par exemple des dérivés vinyliques, ou

les copolymères de méthacrylate d'alcoyle avec par exemple le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle, le styrène, l'isobutylène, l'acide acrylique, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

L'épaisseur de polyméthacrylate d'alcoyle est réglée suivant les cas entre quelques microns et 200 μ d'épaisseur. Il n'est en général pas judicieux d'opérer avec des épaisseurs plus importantes en raison de l'importance que prendrait le polyméthacrylate d'alcoyle dans les propriétés mécaniques de l'ensemble.

Le polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂ peut être entre autres un polymère vinylique chloré comme le polychlorure de vinyle ou de vinylidène, un polymère styrénique comme le polystyrène ou le polystyrène choc, un polycarbonate, un polyuréthane, un copolymère styrène/acrylonitrile/élastomère acrylique greffé, un copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène. L'épaisseur de la couche de ce polymère thermoplastique peut être quelconque et de façon commune de quelques dizaines de microns à plusieurs millimètres. Bien entendu, ce polymère thermoplastique peut contenir les charges, plastifiants, stabilisants, colorants ou adjuvants divers habituels.

L'appareillage utile à la réalisation du matériau composite est constitué d'extrudeuses, d'une filière et de préférence d'un répartiteur de flux classiques et couramment employés dans la technique de coextrusion des thermoplastiques. L'épaisseur de chaque couche est réglée par le débit de chacune des extrudeuses.

Pour les besoins de l'invention, la température de la filière est comprise entre 180 et 280° C, cette température dépendant des matériaux coextrudés. Les températures des extrudeuses sont celles habituellement prévues dans le cas de la simple extrusion de chacun des polymères.

Afin que la cohésion finale entre les trois polymères soit bien assurée, il est recommandé de procéder à la coextrusion de ces trois polymères de façon telle que les matières sortant des extrudeuses soient réunies au plus tard au niveau des lèvres de la filière. Dans certains cas, la cohésion obtenue peut laisser à désirer, c'est pourquoi il est préférable que les flux de PVF₂, du thermoplastique et du polyméthacrylate d'alcoyle en sortie d'extrudeuse cheminent ensemble et en contact sur une certaine longueur avant d'atteindre les lèvres de la filière. Dans ce dernier cas, à la place d'une filière à plusieurs canaux, on interpose un répartiteur de flux entre la sortie des extrudeuses et une filière à canal unique.

Selon la technique de coextrusion et au moyen d'au moins trois extrudeuses, on obtient en variante le matériau composite suivant à trois composants: PVF₂/polyméthacrylate d'alcoyle/polymère thermoplastique non compatible avec le PVF₂/polyméthacrylate d'alcoyle/PVF₂.

Les exemples suivants illustrent l'objet de l'invention.

Les mesures de viscosité sont effectuées au moyen d'un rhéomètre capillaire Instron modèle 3211 avec un capillaire d'environ 50,8 mm (2 in.) de longueur pour un diamètre de buse d'environ 1,27 mm (0,05 in.). La viscosité dynamique est exprimée en pascals-seconde (Pa·s), 1 Pa·s étant égal à 10 Po.

Exemple 1:

On dispose de trois extrudeuses SMTP - Kaufman, la première, munie d'un système de dégazage, a un diamètre de 120 mm et une longueur de vis égale à 33 fois son diamètre. Elle est utilisée pour extruder le copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), la deuxième de diamètre 50 mm (Super - 2 $\times$ 50) pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et la troisième de diamètre 40 mm pour le PVF₂.

Ces trois extrudeuses alimentent un cylindre répartiteur de flux fixé lui-même à une filière plate ordinaire destinée à fabriquer une plaque d'environ 4 mm d'épaisseur suivie d'une calandre et d'un train de tirage classiques pour l'extrusion de plaques.

L'ABS est un Ugikral SF 10436 de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann, le PMMA est l'Altulite 2710 de la société Altulor et le PVF₂ est le Forafion 1000 HD de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann.

La viscosité de l'ABS mesurée à 220° C est de 75 · 10² Pa·s au gradient de vitesse 5,6 s⁻¹ et de 10 · 10² Pa·s au gradient 2 s⁻¹. Celle du PMMA mesurée à 200° C est de 110 · 10² au gradient de 5,6 s⁻¹ et de 14 · 10² au gradient de 2 s⁻¹.

Enfin, la viscosité, mesurée à 200° C, du PVF₂ est de 141 · 10² et de 8,8 · 10² Pa·s pour des gradients de vitesse en s⁻¹ respectivement de 3,5 et 354.

Les températures de chauffe des extrudeuses s'étagent de 190 à 210° C pour l'ABS, de 180 à 200° C pour le PMMA et de 180 à 220° C pour le PVF₂.

Le répartiteur de flux est à 210° C ainsi que la filière. Le film est reçu entre les cylindres d'une calandre chauffée à 80° C.

Le débit total est d'environ 300 kg/h. On règle les débits des trois extrudeuses de façon à obtenir finalement un composite comprenant l'ABS en 4 mm d'épaisseur, le PMMA en 30 μ et le PVF₂ en 100 μ . Ces trois couches sont parfaitement fusionnées entre elles dès la sortie de la filière. Après refroidissement, on obtient un matériau composite à structure homogène dont une des faces est en PVF₂, l'autre étant constituée d'ABS.

Exemple 2:

Avec un répartiteur de flux permettant en sortie de filière d'obtenir un matériau composé de cinq couches, on reprend l'exemple 1 de telle sorte que l'on obtienne avec les mêmes polymères et les mêmes extrudeuses chauffées aux mêmes températures, une plaque composite présentant successivement une couche de 75 μ de PVF₂, une de PMMA de 50 μ , une de 3 mm d'épaisseur d'ABS, une de 50 μ de PMMA et enfin une de 75 μ de PVF₂. Le matériau composite obtenu présente cinq couches parfaitement fusionnées entre elles. Après refroidissement, on obtient un matériau composite à structure homogène possédant deux faces externes en PVF₂ et l'âme étant constituée d'ABS.

Exemple 3:

On dispose d'une extrudeuse bivio Kestermann K 107 pour le polychlorure de vinyle (PVC) — Ekavyl SL 66 des produits chimiques Ugine Kuhlmann —, d'une extrudeuse SMTP de diamètre 30 mm pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) — Resarte Kox 125 de la société Resarte — et d'une extrudeuse Kaufman de diamètre 40 mm pour le PVF₂ — Forafion 4000 HD de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann.

Ces trois extrudeuses alimentent un répartiteur de flux lui-même fixé à une tête d'extrusion de tube. Un conformateur sous vide et un système de tirage classiques complètent l'installation.

On coextrude les trois polymères à leurs températures normales d'extrusion, c'est-à-dire 160 à 200° C pour le PVC, 180 à 200° C pour le PMMA et 180 à 200° C pour le PVF₂. La tête d'extrusion est maintenue ainsi que le répartiteur de flux entre 195 et 200° C.

On obtient un tube de 50 mm de diamètre extérieur, constitué successivement d'une couche de PVC d'environ 3 mm d'épaisseur, d'une couche de PMMA d'environ 50 μ d'épaisseur et d'une couche intérieure d'environ 75 μ de PVF₂. Les trois polymères se présentent sous la forme d'un composite à structure homogène et unitaire.

Exemple 4:

On utilise l'ensemble des trois extrudeuses de l'exemple 3 aboutissant à un répartiteur de flux et une tête d'extrusion de tube. De plus, l'appareillage comporte un système de moule et de soufflage classiques d'un flacon permettant de réaliser une coextrusion-soufflage des trois polymères.

Dans la première extrudeuse on introduit un PVC — Ekavyl SK 55B de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann —, dans la deuxième du PMMA — Resarte Kox 125 de la société Resarte — et dans la troisième du PVF₂ — Forafion 1000 HD de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann. Les températures affichées sont respectivement de: 160 à 180° C, 180 à 190° C et 190 à 200° C; le répartiteur de flux et la buse de sortie sont à 190° C.

On obtient une paraison coextrudée qui est soufflée de façon classique pour obtenir un flacon. Les trois extrudeuses avaient été fixées au répartiteur de flux de telle sorte que le flacon présente une couche interne d'environ 100 μ en PVF₂, une couche intermédiaire d'environ 80 μ de PMMA et, enfin, une couche externe de PVC d'environ 10 de mm d'épaisseur.

Les trois couches du flacon obtenu sont parfaitement fusionnées entre elles dès la sortie de la tête d'extrusion. Après refroidissement, le flacon se présente sous la forme d'un composite à structure homogène et unitaire.

Exemple 5 :

On dispose de trois extrudeuses SMTP - Kaufman, la première, munie d'un système de dégazage, a un diamètre de 120 mm et une longueur de vis égale à 33 fois son diamètre. Elle est utilisée pour extruder le copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS), la deuxième de diamètre 50 mm (Super - 2 $\times$ 50) pour le mélange en parties en poids des polymères suivants: polyméthacrylate de méthyle (PMMA): 40 parties, PVF₂: 30 parties, ABS: 30 parties; et la troisième de diamètre 40 mm pour le PVF₂.

Ces trois extrudeuses alimentent un cylindre répartiteur de flux fixé lui-même à une filière plate ordinaire destinée à fabriquer une plaque d'environ 4 mm d'épaisseur suivie d'une calandre et d'un train de tirage classiques pour l'extrusion de plaques.

L'ABS est un Ugikral SF 10 436 de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann, le PMMA est l'Altulite 2710 de la société Altulor et le PVF₂ est le Forafon 1000 HD de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann.

La viscosité de l'ABS mesurée à 220° C est de $75 \cdot 10^2$ Pa · s au

gradient de vitesse $5,6 \text{ s}^{-1}$ et $10 \cdot 10^2$ Pa · s au gradient de 2 s^{-1} . Celle du PMMA mesurée à 200° C est de $110 \cdot 10^2$ au gradient de $5,6 \text{ s}^{-1}$ et de $14 \cdot 10^2$ au gradient de 2 s^{-1} .

Enfin, la viscosité, mesurée à 200° C, du PVF₂ est de $141 \cdot 10^2$ et de $8,8 \cdot 10^2$ Pa · s pour des gradients de vitesse en s^{-1} respectivement de 3,5 et 354.

Les températures de chauffe des extrudeuses s'étagent de 190 à 210° C pour l'ABS, de 180 à 200° C pour le mélange contenant le PMMA et de 180 à 220° C pour le PVF₂.

Le répartiteur de flux est à 210° C, ainsi que la filière. Le film est reçu entre les cylindres d'une calandre chauffés à 80° C.

Le débit total est d'environ 300 kg/h. On règle les débits des trois extrudeuses de façon à obtenir finalement un composite comprenant l'ABS en 4 mm d'épaisseur, le mélange contenant le PMMA en 30 μ et le PVF₂ en 100 μ . Ces trois couches sont parfaitement fusionnées entre elles dès la sortie de la filière. Après refroidissement, on obtient un matériau composite à structure homogène dont une des faces est en PVF₂, l'autre étant constituée d'ABS.

Exemple 6 :

En opérant dans les conditions de l'exemple 5, mais en remplaçant le mélange contenant le PMMA par le mélange suivant de 30 parties en poids de PMMA (Resarite Kox 125), 40 parties en poids de dérivé polyacrylique (Acryloid KM 323 B), et 30 parties en poids d'ABS (Ugikral SF 10 436 de la société des produits chimiques Ugine Kuhlmann), on obtient un matériau composite à structure homogène dont les couches sont parfaitement fusionnées entre elles dès la sortie de la filière et dont une des faces est en PVF₂, l'autre étant constituée d'ABS.