



N° 901.683

Classif. Internat.: B29C ~ B29D ~ B29K

Mis en lecture le:

29-05-1985

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle

Vu le procès-verbal dressé le 7 février 1985 à 15 h 35

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : RAYCHEM CORPORATION
300 Constitution Drive, Menlo Park, California 94025
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour Produits manufacturés polymères thermorétractiles

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 8 février 1984 sous le n° 578.242 au nom de E.M. Ramsey, C.D. Rowlands, B.E. Schott et D.C. Siden dont elle est l'ayant cause

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 28 février 1985

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

RAYCHEM CORPORATION

p o u r

Produits manufacturés polymères thermorétractiles.

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique
n° 578.242 du 8 février 1984 en faveur de E.M. RAMSEY,
C.D. ROWLANDS, B.E. SCHOTT et D.C. SIDEN.

La présente invention concerne des produits manufacturés polymères dimensionnellement thermorétractiles qui ont une haute contrainte de rétraction, de même que la fabrication de ces produits manufacturés.

Il est bien connu de fabriquer des produits

manufacturés dimensionnellement thermorétractiles au moyen de différents polymères.

Un produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile est un produit manufacturé dont la configuration dimensionnelle peut être amenée à se modifier sensiblement sous l'effet d'un traitement thermique. Habituellement, ces produits manufacturés reviennent à une forme d'origine à partir de laquelle ils ont préalablement été déformés, mais par "thermorétractile", il convient d'entendre aux fins de l'invention aussi un produit manufacturé qui, par chauffage, adopte une nouvelle configuration, même s'il n'a pas été préalablement déformé.

Sous leur forme la plus courante, ces produits manufacturés comprennent un manchon thermorétrécissable fait d'une matière polymère manifestant la propriété de mémoire élastique ou plastique, comme décrit, par exemple, dans les brevets EUA 2.027.962; 3.086.242 et 3.597.372. Comme il est indiqué, par exemple dans le brevet EUA 2.027.962, la forme dimensionnellement thermostable d'origine peut être une forme transitoire dans un procédé continu au cours duquel, par exemple, un tube extrudé est distendu, tandis qu'il est chaud, jusqu'à une forme dimensionnellement thermoinstable, mais, dans d'autres applications, un produit manufacturé dimensionnellement thermostable préformé est déformé jusqu'à une forme dimensionnellement thermoinstable au cours d'un stade distinct.

Typiquement, ces produits manufacturés sont faits de polymères qui sont capables d'être réticulés, par exemple le polyéthylène, le polybutène-1, le poly-4-méthylpentène-1 et des polyoléfines fluorées comme des copolymères éthylène-trifluorochloroéthylène, des copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène et des polymères de fluorure de vinylidène, spécialement le

poly(fluorure de vinylidène), outre leurs mélanges, par exemple le mélange des oléfines fluorées faisant l'objet du brevet anglais n° 1.120.131, etc.

Lors de la fabrication de produits manufacturés thermorétractiles à partir de polymères réticulables, la matière polymère peut être réticulée à un stade quelconque de la fabrication du produit manufacturé qui favorise la rétractilité dimensionnelle souhaitée. Une façon de fabriquer un produit manufacturé thermorétractile consiste à façonner la matière polymère à la forme thermostable souhaitée, à réticuler ensuite la matière polymère, à chauffer le produit manufacturé jusqu'à une température supérieure au point de fusion cristallin ou, pour les matières amorphes, au point de ramollissement, suivant le cas, du polymère, à déformer le produit manufacturé et à refroidir ce dernier pendant qu'il se trouve dans l'état déformé, de manière que l'état déformé du produit manufacturé soit thermo-instable, après quoi un apport de chaleur fait revenir le produit manufacturé à sa forme thermostable d'origine.

Des produits manufacturés thermorétractiles faits de polymères cristallins réticulables peuvent être produits par déformation du polymère non réticulé au-dessous du point de fusion cristallin et, sans réticulation, par refroidissement du produit déformé. Un chauffage ultérieur du produit manufacturé jusqu'à la température de déformation fait revenir le produit manufacturé à la configuration non déformée, mais il y revient avec une contrainte de rétraction relativement faible. Par conséquent, ces produits manufacturés rétractiles ne conviennent généralement pas pour des dispositifs mécaniques, comme des accouplements, où une forte contrainte de rétraction est requise. De plus, l'utilisation de ces dispositifs exige non seulement

une contrainte de rétraction élevée, mais aussi que la contrainte élevée persiste après que le dispositif s'est rétracté contre le substrat et ensuite a été refroidi jusqu'à la température ambiante. Les dispositifs thermorétractiles décrits jusqu'à présent ne satisfont pas à cette condition.

La Demanderesse a découvert à présent avec surprise que des produits manufacturés dimensionnellement thermorétractiles faits de polymères semi-cristallins ayant une température de transition vitreuse supérieure à environ 25°C manifestent une contrainte de rétraction exceptionnellement élevée dans certaines conditions. De plus, après que le produit manufacturé s'est rétracté contre un substrat, la contrainte de rétraction se conserve sensiblement et augmente parfois. Un tel effet était totalement inattendu et imprévisible d'après le comportement connu des produits manufacturés polymères dimensionnellement rétractiles connus et utilisés avant la présente invention.

Suivant un aspect, l'invention a pour objet un produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C, lequel produit manufacturé a une contrainte de rétraction de plus d'environ $75,85 (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, lorsqu'il est chauffé au-delà de T_g .

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer un produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à 25°C, suivant lequel :

a) on chauffe un produit manufacturé fait d'un polymère semi-cristallin jusqu'à une température

supérieure à la T_g du polymère;

- b) on déforme le produit manufacturé, et
- c) on refroidit le produit manufacturé, tandis qu'on maintient celui-ci à l'état déformé, de manière à obtenir un produit manufacturé qui, lorsqu'il est chauffé à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère, se rétracte avec une contrainte de rétraction supérieure à environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, et conserve sensiblement cette contrainte par refroidissement du produit manufacturé jusqu'à une température inférieure à T_g .

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer un produit manufacturé thermorétrécissable fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C , suivant lequel :

- a) on étire un film ou une fibre de ce polymère à une température supérieure à la T_g du polymère;
- b) on refroidit le film étiré ou la fibre étirée jusqu'à une température inférieure à la T_g du polymère, et,
- c) on façonne un produit manufacturé à partir du film étiré ou de la fibre étirée, de manière à obtenir un produit manufacturé qui, lorsqu'il est chauffé à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère, rétrécit avec une contrainte supérieure à environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de rétraction d'un dispositif dimensionnellement thermorétractile contre un substrat, suivant lequel :

- a) on choisit un produit manufacturé thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C ;
- b) on met un produit manufacturé thermorétractile tubulaire en position adjacente, de manière qu'à la rétraction le substrat limite le produit manufacturé à une rétraction de moins d'environ 25%, sur base de la dimension du produit manufacturé déformé;
- c) on chauffe le produit manufacturé à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère, de manière à amener le produit manufacturé à se rétracter sur le substrat en exerçant une contrainte de rétraction d'au moins environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, sur le substrat, et
- d) on refroidit le produit manufacturé.

Suivant un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé pour assembler des produits manufacturés cylindriques, suivant lequel :

- a) on positionne les substrats cylindriques en contact bout à bout;
- b) on positionne un produit manufacturé tubulaire thermorétrécissable de manière qu'il entoure les extrémités des substrats cylindriques, le produit manufacturé étant fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C , et
- c) on chauffe le produit manufacturé jusqu'à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère de manière à l'amener à rétrécir et exercer une contrainte d'au moins $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de

contraintes non résolues, sur les substrats cylindriques et ainsi assembler les substrats, et
d) on refroidit le produit manufacturé rétractile et les substrats assemblés.

Ces particularités et d'autres de l'invention, outre différents aspects et avantages de celle-ci, ressortiront de sa description donnée ci-après avec référence aux dessins annexés, dans lesquels :

la Fig. 1 est un diagramme des valeurs de pic de la contrainte de rétraction non résolue divisée par la contrainte de dilatation en fonction de la différence entre les températures de rétraction et de dilatation pour quatre matières propres à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention et pour une matière (courbe inférieure) impropre à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention;

la Fig. 2 est un diagramme de la contrainte de rétraction non résolue après une minute à la température de rétraction divisée par la contrainte de dilatation en fonction de la différence entre les températures de rétraction et de dilatation pour quatre matières propres à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention et une matière (courbe inférieure) impropre à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention;

la Fig. 3 est un diagramme de la contrainte de rétraction non résolue en fonction du rapport de rétractions non résolues pour quatre matières propres à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention et deux matières (deux courbes inférieures) impropres à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention;

la Fig. 4 est un diagramme du rapport de contraintes non résolues en fonction du pourcentage de

rétraction pour quatre matières propres à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention et une matière (PE) impropre à la fabrication de produits manufacturés conformes à l'invention;

la Fig. 5 est une vue de deux tubes ou barreaux de dimensions semblables assemblés par un tube à contrainte de rétraction élevée conforme à l'invention;

la Fig. 6 est une vue de deux organes tubulaires concentriques chevauchants assemblés par un tube à contrainte de rétraction élevée conforme à l'invention, et

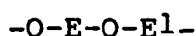
la Fig. 7 est une vue d'une tresse assemblée sur un barreau par un anneau à contrainte de rétraction élevée conforme à l'invention.

Les produits manufacturés thermorétractiles de l'invention sont fabriqués au départ d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C. De préférence, le polymère utilisé pour la fabrication du produit manufacturé a une T_g supérieure à environ 100°C et plus avantageusement supérieure à environ 150°C. Le polymère utilisé devrait être un polymère ayant une température de fusion cristalline supérieure à environ 150°C, de préférence supérieure à environ 180°C et plus avantageusement supérieure à environ 290°C. De tels polymères sont notamment, par exemple, des polyamides, comme le polycaprolactame ou Nylon 6 et le poly(11-iminoundécanyol) ou Nylon 11, des polyesters cristallins, comme le poly(téréphtalate d'éthylène) cristallin, le poly(téréphtalate de butylène) cristallin, etc., d'autres polymères aromatiques cristallins ou cristallisables, comme le poly(sulfure de phénylène) et les polyéthers aryliques, en particulier les polyaryléthercétones. Des mélanges de ces polymères entre eux et/ou avec d'autres

polymères peuvent être utilisés aussi.

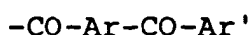
Les polyaryléthercétone semi-cristallines sont des polymères particulièrement préférés pour la fabrication des produits manufacturés thermorétractiles de l'invention. Ces polymères ont typiquement une température de transition vitreuse d'environ 140°C à environ 250°C et une température de fusion cristalline d'environ 270°C à environ 450°C.

Les polyaryléthercétone comprennent des unités récurrentes de formule :



où E et E¹ représentent des radicaux aromatiques dont au moins un est une entité aromatique polynucléaire comprenant deux noyaux aromatiques unis par un radical cétone, l'autre de E et E¹ étant une entité aromatique contenant au moins un cycle aromatique. Le polymère peut contenir d'autres entités polynucléaires unies par d'autres radicaux fonctionnels, par exemple sulfone, sulfure, alcoylène, etc.

Les polyaryléthercétone convenant aux fins de l'invention peuvent être plus précisément définies par le fait qu'elles comprennent des unités récurrentes de formule :



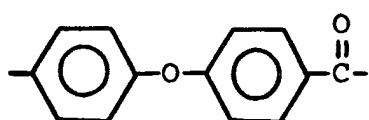
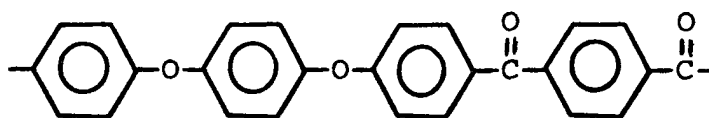
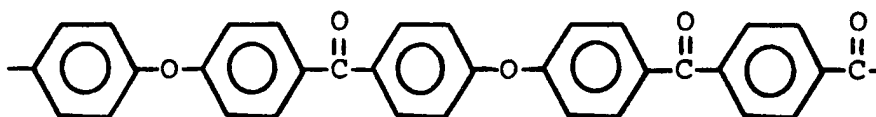
où Ar et Ar' représentent des entités aromatiques dont au moins une contient une liaison éther diarylique faisant partie de la chaîne polymère et où Ar et Ar' sont tous deux unis par covalence aux radicaux carbonyle par l'intermédiaire d'atomes de carbone.

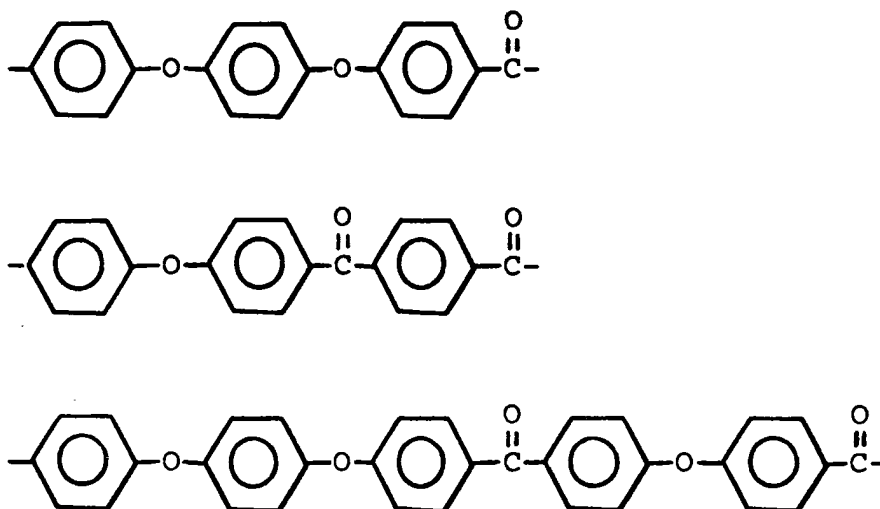
De préférence, Ar et Ar' sont choisis indépendamment parmi les entités phénylène substituées et non

substitués et les entités aromatiques polynucléaires substituées et non substituées. Par entités aromatiques polynucléaires, on entend des entités aromatiques contenant au moins deux cycles aromatiques. Les cycles peuvent être condensés ou unis par une liaison directe ou un radical de liaison. De tels radicaux de liaison sont notamment, par exemple, les radicaux carbonyle, éther, sulfone, sulfure, amide, imide, azo, alcoylène, perfluoroalcoylène, etc. Comme indiqué ci-dessus, au moins l'un d'entre Ar et Ar' contient une liaison éther diarylique.

Les entités phénylène et aromatiques polynucléaires peuvent porter des substituants sur les cycles aromatiques. Ces substituants ne peuvent inhiber ou entraver autrement la réaction de polymérisation dans une mesure sensible. De tels substituants sont notamment, par exemple, des radicaux phényle, halogéno, nitro, cyano, alcoyle, 2-alcynyle, etc.

Les polyaryléthercétones comprenant les unités récurrentes ci-après (l'unité récurrente la plus simple étant indiquée pour un polymère donné) sont préférées.





Les polyaryléthercétones peuvent être préparées suivant des procédés de synthèse connus. Les polyaryléthercétones préférées peuvent être obtenues par polymérisation suivant Friedel-Crafts d'un système monomère comprenant :

- I)(i) du phosgène ou un dihalogénure de diacide aromatique conjointement avec
(ii) un comonomère aromatique polynucléaire comprenant :

- (a) H-Ar-O-Ar-H
(b) $\text{H-(Ar-O)}_n\text{-Ar-H}$
où n représente 2 ou 3
(c) $\text{H-Ar-O-Ar-(CO-Ar-O-Ar)}_m\text{-H}$
où m représente 1, 2 ou 3;

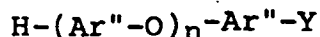
ou

- II) un halogénure d'acide de formule :

$\text{H-Ar''-O-}[(\text{Ar''-CO})_p(\text{Ar''-O})_q(\text{Ar''-CO})_r]_k\text{-Ar''-CO-Z}$
où Z représente un atome d'halogène, k représente 0, 1 ou 2, p représente 1 ou 2, q représente 0, 1 ou 2 et r représente 0, 1 ou 2;

ou

III) un halogénure d'acide de formule :

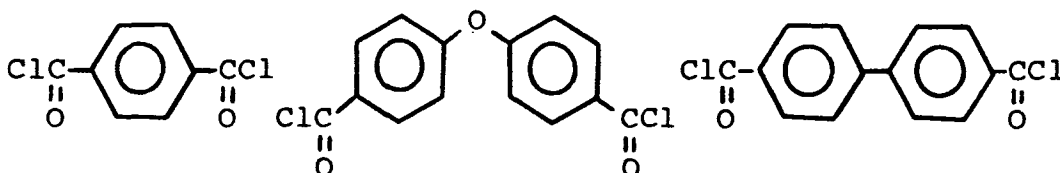


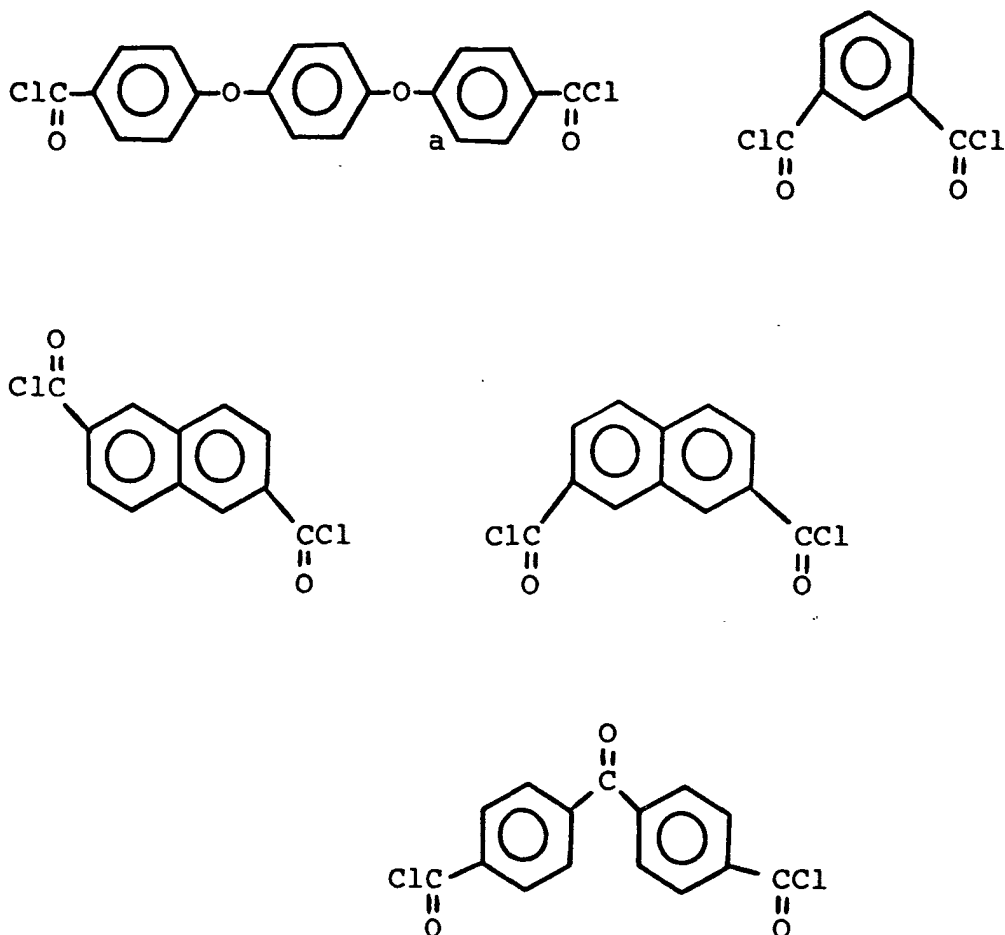
où n représente 2 ou 3 et Y représente CO-Z ou CO-Ar''-CO-Z, où Z représente un atome d'halogène;

où chaque Ar'' est choisi indépendamment parmi les entités phénylène substituées et non substituées et les entités aromatiques polynucléaires substituées et non substituées exemptes de radicaux carbonyle de fonction cétone ou oxygène de fonction éther, en présence d'un milieu de réaction comprenant :

- A) un acide de Lewis en une quantité d'un équivalent par équivalent de radicaux carbonyle en présence, plus un équivalent par équivalent de base de Lewis, plus une quantité propre à servir de catalyseur pour la polymérisation;
- B) une base de Lewis en une quantité de 0 à environ 4 équivalents par équivalent de radicaux halogénure d'acide en présence dans le système de monomères;
- C) un diluant aprotique en une quantité de 0 à environ 93% en poids, sur base du poids du mélange de réaction complet.

Le dihalogénure de diacide aromatique utilisé est de préférence un dichlorure ou un dibromure. Des exemples de dihalogénures de diacides qui conviennent sont notamment :

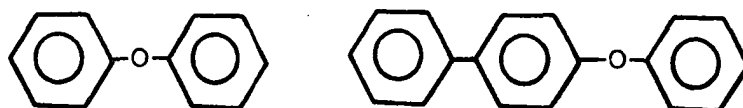




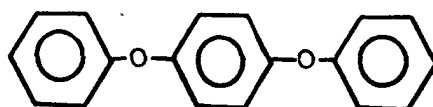
où a représente 0 à 4.

Des exemples de comonomères aromatiques polynucléaires qui peuvent être utilisés avec ces halogénures de diacides sont :

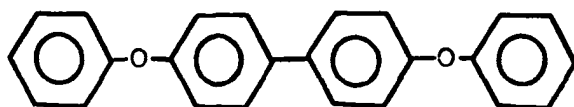
(a) $H-Ar''-O-Ar''-H$, par exemple :



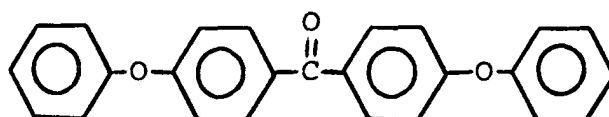
(b) $H-(Ar''-O)_n-Ar''-H$, par exemple :



et

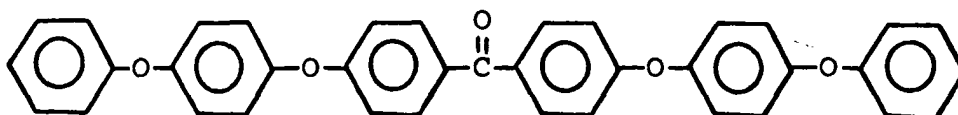


(c) $\text{H-Ar}''\text{-O-Ar}''\text{-(CO-Ar}''\text{-O-Ar}'')_m\text{-H}$, par exemple :

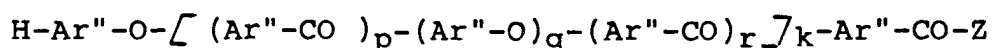


et

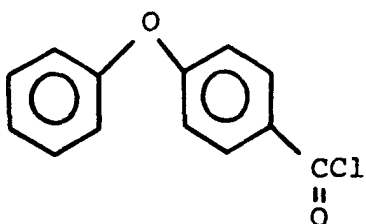
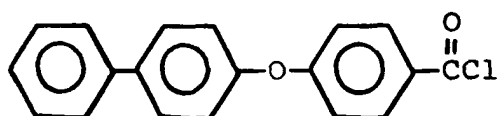
(d) $\text{H-(Ar}''\text{-O)}_n\text{-Ar}''\text{-CO-Ar}''\text{-(O-Ar}'')_m\text{-H}$, par exemple :

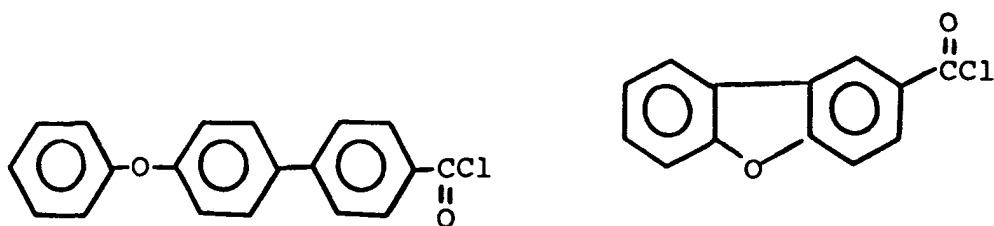


Les systèmes monomères II et III comprennent un halogénure d'acide. (Le terme halogénure d'acide désigne aux fins de l'invention un monohalogénure de monoacide). Dans le système monomère II, l'halogénure d'acide est de formule :

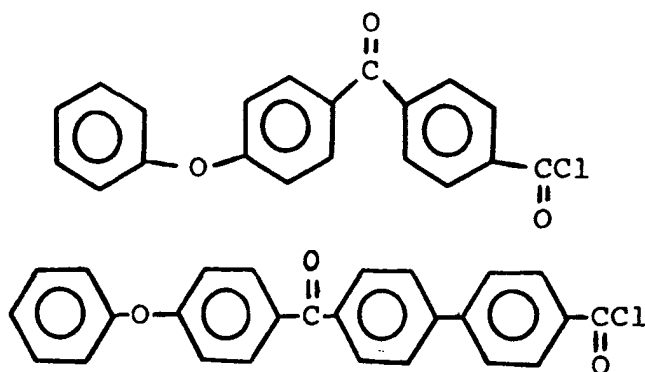


De tels monomères sont, par exemple, avec $k = 0$

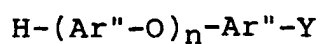




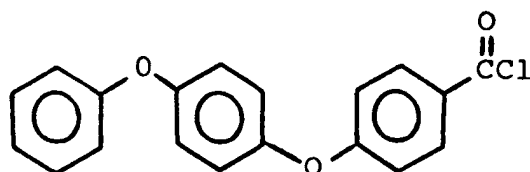
et avec $k = 1$



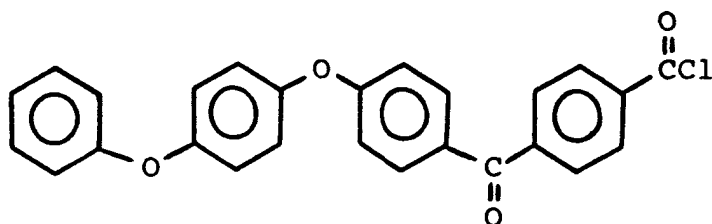
Dans le système monomère III, l'halogénure d'acide est de formule :



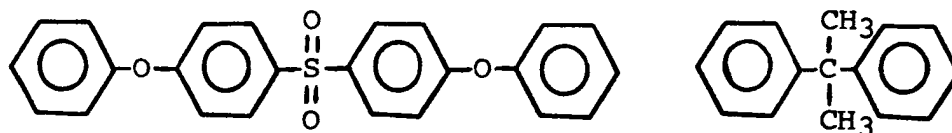
Des exemples de ces halogénures d'acides sont :



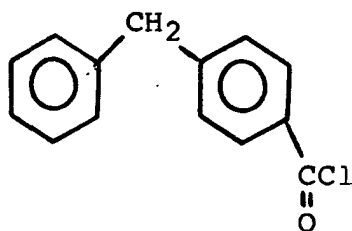
et



Il convient d'observer que des combinaisons de monomères peuvent être utilisées. Par exemple, un ou plusieurs dihalogénures de diacides peuvent être utilisés avec un ou plusieurs comonomères aromatiques polynucléaires, à la condition que la stoechiométrie adéquate soit respectée. En outre, un ou plusieurs halogénures d'acides peuvent être présents. De plus, des monomères qui contiennent d'autres liaisons que celles mentionnées ci-dessus peuvent être utilisés, à la condition qu'un ou plusieurs des comonomères utilisés contiennent au moins une liaison oxygène d'éther. De tels comonomères sont notamment, par exemple :



qui peuvent être utilisés comme comonomère unique avec un dihalogénure de diacide contenant une fonction éther ou avec du phosgène ou un dihalogénure de diacide quelconque lorsqu'il est utilisé en complément d'un comonomère aromatique polynucléaire tel que défini sous I(ii)(a), I(ii)(b), I(ii)(c) ou I(ii)(d). De même :



peut être utilisé comme comonomère conjointement avec un halogénure d'acide aromatique polynucléaire contenant une fonction éther ou comme comonomère supplémentaire conjointement avec un système monomère tel que défini en I.

Le système monomère peut aussi contenir jusqu'à environ 30 moles % d'un comonomère tel qu'un chlorure de sulfonyle qui est polymérisé dans les conditions de Friedel-Crafts en donnant naissance à des copolymères cétone/sulfone.

D'autres détails relatifs à ce procédé pour produire des polyaryléthercétones peuvent être trouvés dans la demande de brevet EUA n° 594.503 du 31 mars 1984 de la Demanderesse.

D'autres procédés pour préparer ces polymères sont décrits dans les brevets EUA n° 3.953.400, 3.956.240, 3.928.295, 4.176.222 et 4.320.224.

La quantité en laquelle d'autres radicaux fonctionnels peuvent être présents dépend de la nature des radicaux en particulier. Par exemple, si des radicaux sulfone sont présents, le rapport des radicaux sulfone aux radicaux cétone doit généralement être inférieur à environ 30:70 parce que les polymères ayant une plus haute teneur en radicaux sulfone sont généralement amorphes et non cristallisables.

D'autres polymères aromatiques semi-cristallins ou polymères qui peuvent être rendus semi-cristallins sont notamment le poly(sulfure de phénylène), les polyoxyphénylènes, etc. Des mélanges de ces polymères entre eux ou avec d'autres polymères peuvent être utilisés.

Comme indiqué ci-dessus, le polymère utilisé pour fabriquer les produits manufacturés thermorétractiles de l'invention consiste en un ou plusieurs polymères semi-cristallins ou polymères capables d'être

rendus cristallins, c'est-à-dire cristallisables. Pour manifester l'exceptionnelle contrainte de rétraction, le polymère doit avoir une cristallinité de plus d'environ 5%. Le degré de cristallinité varie avec la nature du polymère particulier. Il est généralement souhaitable que la cristallinité du polymère utilisé soit maximale. Néanmoins, des contraintes de rétraction élevées peuvent être atteintes au moyen de polymères semi-cristallins d'une cristallinité plus faible. Les polymères peuvent être traités, par exemple par recuit, gonflement dans un solvant ou une opération analogue, en vue d'une augmentation de la cristallinité.

Les produits manufacturés dimensionnellement thermorétractiles de l'invention sont fabriqués en déformant la matière polymère à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, mais inférieure à la température de fusion du polymère. Par température de transition vitreuse, on entend la température qui est à peu près le point médian de l'intervalle de température dans lequel la région amorphe du polymère subit une modification réversible depuis (ou vers) un état visqueux ou caoutchouteux vers (ou depuis) un état dur et relativement cassant (voir ASTM D883). La température de fusion cristalline du polymère est la température à laquelle la dernière trace de cristallinité disparaît à mesure que la température du polymère s'élève. Aux fins de l'invention, la température de transition vitreuse est symbolisée par T_g et la température de fusion cristalline est symbolisée par T_m .

Le produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile peut être fabriqué en formant un produit manufacturé tel qu'un tube, un anneau ou un produit analogue de la matière polymère. Ces produits manufacturés peuvent être fabriqués suivant des techni-

ques classiques, comme le moulage par injection, l'extrusion, le moulage centrifuge, etc. On rend le produit manufacturé ensuite dimensionnellement thermorétractile en chauffant le produit manufacturé jusqu'à une température T_1 située entre la T_g et la T_m du polymère, puis en déformant le produit manufacturé, par exemple en le dilatant par passage sur un mandrin conique ou support analogue conduisant à un produit manufacturé thermorétrécissable, ou bien en le comprimant par martelage ou analogue conduisant à un produit manufacturé thermodilatable. Il convient d'observer que lorsqu'un produit manufacturé en forme de barreau ou de filament est rendu thermorétrécissable suivant sa longueur, il est aussi rendu radialement thermodilatable.

La température à laquelle le stade de déformation est exécuté est de préférence supérieure d'environ 5°C à la T_g du polymère. Après le stade de déformation, le produit manufacturé est refroidi, par exemple jusqu'à une température T_2 qui est inférieure à la température de transition vitreuse du polymère. En règle générale, le produit manufacturé est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Un autre procédé pour fabriquer le produit manufacturé consiste à prendre un film du polymère, le film étant obtenu par extrusion, coulée ou analogue. Le film est ensuite chauffé jusqu'à une température située entre la T_g et la T_m du polymère et étiré. Tandis qu'il est maintenu en configuration étirée, le film est refroidi, généralement jusqu'à une température inférieure à la T_g du polymère. Le film peut être converti ensuite en un produit manufacturé tubulaire dimensionnellement rétractile, par exemple par enroulement sur un mandrin ou façonnage d'une autre manière et par fixation des extrémités. Le produit manufacturé est

ensuite détaché du mandrin. En variante, le film peut être enroulé sur le substrat à revêtir. Lors du chauffage jusqu'à une température supérieure à T_g , mais inférieure à T_m , le produit manufacturé se rétracte avec une contrainte de rétraction élevée.

Un autre procédé pour fabriquer un produit manufacturé thermorétrécissable conforme à l'invention consiste à produire une fibre thermorétrécissable d'un polymère aromatique semi-cristallin. La fibre peut être obtenue suivant des techniques classiques de filage, division d'un film, etc. La fibre est chauffée jusqu'à une température située entre la T_g et la T_m du polymère et étirée suivant les techniques d'étirage classiques pour les fibres. La fibre est refroidie, par exemple jusqu'à une température inférieure à la T_g du polymère. Il convient d'observer que la fibre (ou le film ou le ruban dans le cas décrit ci-dessus) constitue par elle-même un produit manufacturé thermorétractile conforme à l'invention. Pour la confection d'un anneau ou d'un produit manufacturé tubulaire, la fibre peut être enroulée sur un mandrin et ses extrémités peuvent être fixées. Le produit manufacturé résultant est détaché du mandrin. En variante, le film peut être roulé sur le substrat à recouvrir. Lors d'un apport de chaleur jusqu'à une température entre la T_g et la T_m du polymère, le produit manufacturé se rétracte avec une contrainte de rétraction élevée.

Le terme contrainte de rétraction désigne aux fins de l'invention la contrainte de rétraction par unité de surface exercée par un produit manufacturé thermorétractile pendant la rétraction avec ou sans restriction. Elle est généralement estimée par mesure de la contrainte nécessaire pour juste empêcher la rétraction à la température de rétraction donnée. La mesure de la rétention de la contrainte de rétraction

lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante est exposée plus en détail ci-après dans les exemples.

Le terme contrainte de rétraction élevée désigne aux fins de l'invention une contrainte de rétraction d'au moins environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, de préférence d'au moins environ $103,43 \times (E-1)^{0,5}$ bars et plus avantageusement $137,90 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues. Le rapport de rétractions non résolues, E, est explicité par R_r/R_0 où R_r est la dimension du produit manufacturé thermorétractile dans une direction de rétraction et R_0 est la dimension du produit manufacturé dans cette direction avant que le produit manufacturé ait été rendu thermorétractile.

Pour un produit manufacturé thermorétractile oblong, ce rapport est le rapport de la longueur après dilatation ou pendant la rétraction la longueur d'origine avant dilatation. Pour un produit manufacturé tubulaire à paroi mince, ce rapport est à peu près le rapport des diamètres correspondants. Pour un produit manufacturé tubulaire à paroi épaisse, ce rapport est explicité sous la forme :

$$\frac{(r_0^2 - (x^2 - 1)r_i^2)^{0,5} - r_i}{(r_0 - xr_i)}$$

où x est le rapport du diamètre intérieur du produit manufacturé thermorétractile au diamètre (r_i) du produit manufacturé d'origine avant qu'il ait été rendu thermorétractile et r_0 est le diamètre extérieur du produit manufacturé thermorétractile.

La contrainte de rétraction élevée est manifestée par le produit manufacturé de l'invention lorsque celui-ci est empêché d'atteindre la rétraction complète, c'est-à-dire empêché de revenir à ses dimen-

sions d'origine. En règle générale, la contrainte de rétraction élevée est manifestée lorsque le produit manufacturé subit la rétraction pour moins de 25%, sur base de la dimension du produit manufacturé déformé. De préférence, le produit manufacturé est empêché par le substrat contre lequel il est en rétraction de se rétracter de plus d'environ 20% et en particulier de plus d'environ 15%, sur base de la dimension du produit manufacturé déformé.

Les produits manufacturés de l'invention sont normalement utilisés pour la rétraction contre un substrat. Le produit manufacturé, par exemple, peut être utilisé pour revêtir l'intérieur ou l'extérieur d'un tube au contact duquel il subit la rétraction, c'est-à-dire la dilatation ou le rétrécissement. Il peut être utilisé aussi pour assembler deux substrats. Des applications typiques pour les produits manufacturés thermorétractiles de l'invention sont illustrées aux Fig. 5, 6 et 7. A la Fig. 5, un manchon thermorétractile 1 est utilisé pour assembler les substrats 2 et 3, qui sont des tuyaux métalliques de diamètre semblable. Le manchon 1 est fait de poly(oxy-p-phénylène-necarbonyl-p-phénylène) thermorétrécissable et a un diamètre supérieur d'environ 20% au diamètre des tuyaux 2 et 3. Le manchon 1 est positionné sur les extrémités assemblées bout à bout des tuyaux et est chauffé jusqu'à une température d'environ 250°C qui provoque le rétrécissement du manchon jusqu'au contact des tuyaux avec une force suffisante pour assembler les tuyaux fermement.

A la Fig. 5, le manchon 1 subit la rétraction en contact direct avec les substrats. Une couche intermédiaire, par exemple d'agent d'étanchéité ou d'adhésif, comme un adhésif "hot melt", une résine époxyde ou un métal à bas module qui se déforme sous la

contrainte de rétraction du manchon, peut être utilisée aussi dans cette forme de réalisation et les autres.

La Fig. 6 illustre l'utilisation d'un manchon 10 servant à assembler des substrats 11 et 12. Dans ce cas, le substrat 11 est un tuyau de diamètre plus faible que le substrat 12, qui est un tuyau en métal à faible module tel que l'aluminium. Les tuyaux sont positionnés de manière que le tuyau 11 se trouve inséré dans le tuyau 12 et forme un chevauchement. Le manchon 10 est positionné par-dessus la région du chevauchement et amené à se rétracter. La contrainte de rétraction du manchon 10 est suffisante pour déformer l'extrémité du tuyau 12 jusqu'au contact du tuyau 11, de sorte que les substrats se trouvent étroitement assemblés.

La Fig. 7 illustre la fixation d'une tresse sur un barreau métallique. La tresse 22 est posée sur l'extrémité d'un barreau 21. Un anneau thermorétractile en poly(oxy-p-phénylènegcarbonyl-p-phénylène) est glissé par-dessus la tresse et mis en rétraction. La contrainte de rétraction est suffisamment élevée pour attacher fermement la tresse sur le barreau.

Dans chacune des formes de réalisation, la contrainte exercée par l'anneau en polymère sur le substrat persiste lors du refroidissement.

D'autres applications pour les produits manufacturés thermorétractiles de l'invention sont celles comme produits thermodilatables et comme produits thermorétrécissables. Il convient d'observer aussi que des produits manufacturés autres que des anneaux et produits tubulaires peuvent être rendus thermorétractiles et amenés à subir la rétraction conformément à l'invention.

EXEMPLE 1.-

On extrude du poly(oxy-p-phénylènegcarbonyl-p-phénylène) (Stilan), du poly(oxy-p-phénylèneoxy-p-phé-

nylènecarbonyl-p-phénylène) (PEEK), du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), du poly(11-iminoundécanoyl) (Nylon 11) et du polyéthylène (PE) en rubans à peu près de la même épaisseur (0,762 mm), de la même largeur (38,1 mm) et au même rapport d'étirage à l'état fondu dans les conditions précisées au tableau I. On découpe les rubans des quatre premiers polymères, qui ont des températures de transition vitreuse supérieures à 25°C, en bandes de 127 mm x 6,35 mm, avec la longueur dans le sens de l'extrusion, puis on les recuit pendant les durées indiquées au tableau I pour assurer que chaque polymère ait un degré significatif de cristallinité. On monte des bandes de chaque polymère entre les mâchoires d'un appareil d'épreuve par traction Instron et on les met à l'équilibre pendant trois minutes à une température supérieure de 100°C à la Tg du polymère dans un four préchauffé, avant de les étirer à une vitesse d'écartement des mâchoires de 127 mm par minute pour atteindre une dilatation déterminée au préalable. Cette dilatation est de 100% pour les polyarylèneéthercétones. Le Nylon 11 et le PET cristallin subissent la striction et l'étirage aux températures de dilatation choisies, de sorte qu'on étire ces polymères à leurs rapports d'étirage naturel (c'est-à-dire jusqu'au degré où toute la bande entre les mâchoires a subi la striction). Dès que l'allongement souhaité est atteint, on arrête l'étirage et on refroidit rapidement la bande étirée en amenant deux éponges humides en contact avec les deux faces de la bande, puis on la retire hors de l'appareil Instron.

On découpe des éprouvettes d'une longueur d'environ 76,2 mm au milieu des échantillons étirés et on mesure la surface de la section transversale. On monte les éprouvettes dans des pinces thermiquement isolées de dimensions telles que seules les extrémités

des éprouvettes se trouvent dégagées, ces extrémités étant serrées dans les mâchoires de l'appareil d'épreuve par traction Instron montées à l'intérieur du four qui est maintenu à la température de rétraction appropriée. On retire alors la pince isolante de manière à laisser l'éprouvette se réchauffer rapidement jusqu'à la température du four. On mesure la contrainte de rétraction exercée par l'éprouvette à sa valeur de crête, de même qu'une, deux et cinq minutes après que la pince isolante a été retirée. Les valeurs de la contrainte de dilatation réelle au rapport de dilatation sélectionné et la contrainte de rétraction aux diverses températures supérieures à la T_g , mais inférieures à la T_m et aux durées précitées après que les éprouvettes ont été introduites dans le four, sont indiquées au tableau II.

Dans les Fig. 1 et 2, le rapport de la contrainte de rétraction à la contrainte de dilatation d'origine est reporté en fonction de la différence entre la température de dilatation et la température de rétraction. La Fig. 1 montre les valeurs de pic de ce rapport et la Fig. 2 montre les valeurs obtenues une minute après que les éprouvettes ont été mises en place dans le four. Ce rapport représente la fraction de la contrainte de dilatation qui est disponible à ces températures de rétraction et à ce rapport de dilatation. Ces valeurs montrent aussi la fraction de la contrainte de dilatation qui est exprimée lors de l'exposition à la température de rétraction pour du polyéthylène qui a été rendu thermorétractile conformément aux techniques classiques, comme décrit dans l'exemple 2.

EXEMPLE 2.-

Le présent exemple illustre l'état connu de la technique des produits manufacturés thermorétractiles

et n'entre pas dans le cadre de l'invention. On rend le ruban de polyéthylène décrit dans l'exemple 1 thermorétractile à une température de 85°C suivant la technique d'étirage naturel décrite ci-dessus (la Demanderesse a observé que l'étirage à 85°C donne des produits manufacturés thermorétractiles ayant les contraintes de rétraction les plus élevées). La contrainte de rétraction exercée par le polyéthylène maintenu à des températures entre 40 et 100°C atteint un maximum de 58,51 bars à 85°C. On soumet une bande de polyéthylène dilatée à 85°C qui, après refroidissement jusqu'à la température ambiante a une dilatation de 100%, au chauffage à 85°C, tandis qu'elle est prise dans les mâchoires de l'appareil Instron. Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, la contrainte se révèle augmenter de 9%, c'est-à-dire jusqu'à 64,12 bars. Dans une autre forme de réalisation classique, du ruban de poly(téréphtalate d'éthylène) amorphe extrudé comme décrit dans l'exemple 1 est étiré à 100°C, qui est la température maximale que la Demanderesse a trouvé pouvoir entretenir sans provoquer la cristallisation du ruban amorphe pendant l'étirage. Le poly(téréphtalate d'éthylène) thermorétractile essayé comme décrit dans l'exemple 1 atteint une contrainte de rétraction maximale de 46,68 bars à une température de rétraction de 100°C après avoir préalablement été dilaté de 555%. Au cours d'une autre forme de réalisation n'entrant pas dans le cadre de l'invention, une bande de Stilan cristallin est insérée entre les mâchoires de l'appareil d'épreuve par traction Instron et allongée à la température ambiante. La Demanderesse constate ainsi que le ruban subit la striction non uniformément et est rompu à faible allongement bien avant d'avoir été complètement étiré.

EXEMPLE 3.-

On amène des bandes des rubans cristallins préparés et recuits comme décrit dans l'exemple 1 à une dilatation de 100% à une température supérieure de 50°C à la Tg de chaque polymère, on les refroidit jusqu'à la température ambiante et on découpe des éprouvettes dans les bandes dilatées, puis on les chauffe à une température supérieure de 50°C à leur Tg, tandis qu'elles sont prises dans les mâchoires d'un appareil d'épreuve pas traction Instron. Le tableau III indique les valeurs de la contrainte de rétraction obtenues une minute après exposition dans le four chaud.

EXEMPLE 4.-

On amène des bandes des rubans cristallins préparés et recuits comme décrit dans l'exemple 1 à une dilatation à divers degrés, à une température supérieure de 100°C à la Tg de chaque polymère, et on les refroidit jusqu'à la température ambiante. On chauffe ensuite des éprouvettes découpées dans les bandes dilatées jusqu'à une température de dilatation, tandis qu'elles sont prises dans les mâchoires de l'appareil d'épreuve par traction Instron. Le tableau IV indique les contraintes de rétraction maximales engendrées au cours des cinq premières minutes d'exposition dans le four chaud. La Fig. 3 représente la contrainte de rétraction de pic pour ces éprouvettes en fonction de la rétraction non résolue. Les deux courbes inférieures à la Fig. 3 sont les contraintes de rétraction de pic observées avec des matières impropres aux fins de la présente invention (voir tableau IV, PET amorphe et PE).

EXEMPLE 5.-

On chauffe les éprouvettes dilatées de l'exemple 3 jusqu'à Tg + 50°C et on les laisse rétrécir à différents degrés, les contraintes de rétraction

étant mesurées en fonction du degré de rétraction. Le tableau V montre les valeurs obtenues, tandis que la Fig. 4 illustre la variation de la contrainte de retrait avec le pourcentage de rétraction. Les produits manufacturés rétractiles de l'invention manifestent une contrainte de rétraction significative après rétrécissement à un degré atteignant 16%, sur base des dimensions à l'état dilaté. La Fig. 6 montre aussi la variation de la contrainte de rétraction avec le pourcentage de rétraction pour le polyéthylène, qui est impropre aux fins de la présente invention.

EXEMPLE 6.-

On réchauffe les éprouvettes dilatées de l'exemple 1 jusqu'à leur température de dilatation, tandis qu'elles sont prises dans les mâchoires de l'appareil d'épreuve par traction Instron et on les refroidit ensuite jusqu'à la température ambiante de la façon décrite dans l'exemple 1, tout en enregistrant le pourcentage d'évolution de la contrainte lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau VI et prouvent que les produits manufacturés thermorétractiles de l'invention conservent une fraction sensible ou même augmentent la force qu'ils exercent sur un substrat quelconque lorsqu'ils sont rétractés par refroidissement.

EXEMPLE 7.-

On moule par injection des anneaux tubulaires en matière thermoplastique de qualité industrielle utile aux fins de l'invention en opérant dans les conditions indiquées au tableau VII, on les recuit si nécessaire pour leur conférer une cristallinité sensible et on les préchauffe au four pendant dix minutes à $T_g + 50^\circ\text{C}$. On retire les anneaux préchauffés hors du four et on les dilate sur un mandrin (préchauffé de

même) aussi rapidement que possible, puis on les refroidit par trempe à l'eau, après quoi on les retire du mandrin. On choisit la dimension du mandrin pour que chaque anneau dilaté ait au sortir du mandrin un diamètre double de celui de l'anneau non dilaté. On amène les anneaux dilatés à subir la rétraction sur de la tresse de cuivre étamé appliquée sur des mandrins de différents calibres, dans des conditions où la tresse s'étend plus loin que l'extrémité de chaque mandrin. La tresse utilisée est représentative de celle servant à former un blindage électrique sur les câbles transmettant les signaux dans les équipements électroniques. La température de rétraction est la même que celle choisie pour la dilatation de chaque anneau. On laisse refroidir chaque montage jusqu'à la température ambiante. On saisit l'extrémité libre de la tresse dans une mâchoire de l'appareil d'épreuve par traction Instron et on saisit le mandrin dans l'autre. On écarte les mâchoires à une allure de 5,08 mm par minute. Le tableau VIII indique la force maximale nécessaire pour arracher la tresse. Le tableau VIII indique aussi la force nécessaire pour arracher l'anneau de polyéthylène (Marlex 6003) dilaté à 85°C de la façon classique. Le tableau VIII montre que pour arracher les anneaux thermorétractiles de la présente invention, il faut une force beaucoup plus grande que celle nécessaire pour arracher les anneaux confectionnés de la façon traditionnelle.

EXEMPLE 8.-

On dilate des anneaux cristallins recuits en Stilan sur un mandrin à la température ambiante. Dans chaque cas, les anneaux se dilatent non uniformément et sont rompus à un allongement d'environ 30%.

Polymère
 Marque déposée
 Extrudeuse, dimensions
 Profil de température, °C :

Polymère	Stilan	PEEK	PET	Nylon 11	Nylon 6	PE Marlex 6003
Marque déposée						
Extrudeuse, dimensions						
Profil de température, °C :						
Zone 1	360	338	220	230		150
Zone 2	360	350	240	250		175
Zone 3	372	382	260	270		175
Zone 4	382	382	260	290		200
Filière 1	382	388				
Filière 2	400	388				
Plateau	382	388				
Type de vis	1	1	2	2		2
Tours par minute	25	10	45	75		100
Pression à la tête	207,85	124,11	-	-	-	-
Eau au bec	oui	oui	-	-	-	-
Température du cylindre, °C	177	177	38	65		93
Vitesse du cylindre	-	1,22 m/min	-	-	-	-
Conditions, °C	250	250	125	100	0	-
de recuit, heures	4	4	0,5	1	-	-
Température	Tg+100	Tg+100	Tg+100	Tg+100	Tg+100	
de dilatation, °C	265	245	175	155	150	85
Dilatation	2:1	2:1	2,95:1	2,95:1	2:1	2:1

(1) Dimensions de la filière 5,08 mm x 1,65 mm.

(2) La vis type 1 est une vis pour polyéthylène basse densité linéaire.

La vis type 2 est une vis pour polyéthylène basse densité.

(3) Le Nylon 6 est présenté en haltères moulés par injection, ASTM D 638 type IV. Les conditions de moulage par injection sont données au tableau VII.

TABLEAU II

Contrainte de rétraction en fonction de la température de rétraction

<u>Température de rétraction</u>	<u>Temps</u>	<u>Stilan</u>	<u>PEEK</u>	<u>PET</u>	<u>Nylon 11</u>	<u>Nylon 6</u>
TD-80	1m		472,51	83,50	60,81	
	2m		476,17	88,81	60,81	
	5m		484,17	93,43	60,81	
TD-50	1m	312,89	579,18	207,68	102,80	
	2m	215,65	584,42	208,16	101,29	
	5m	317,38	588,49	208,16	97,43	55,23
TD-40	1m					
	2m					
	5m					
TD-20	1m	326,89	639,72	227,74	149,97	
	2m	326,89	644,75	227,74	146,59	
	5m	326,89	634,82	227,74	141,76	
TD*	Pic	319,10	644,61	233,26	170,65	
	1m	308,62	641,30	205,13	165,89	
	2m	299,86	636,62	201,61	152,17	
	5m	290,56	627,38	196,37	146,24	136,59

000000

TABLEAU II (suite)

Contrainte de rétraction en fonction de la température de rétraction

<u>Température de rétraction</u>	<u>Temps</u>	<u>Stilan</u>	<u>PEEK</u>	<u>PET</u>	<u>Nylon 11</u>	<u>Nylon 6</u>
TD+20	Pic	322,27	645,23	229,47	182,44	
	1m	255,80	590,14	123,28	83,57	
	2m	249,67	577,04	120,59	72,88	
	5m	237,95	558,08	116,94	69,16	
TD+50	Pic	303,79	611,93	194,23		
	1m	173,34	447,90	25,51		
	2m	166,03	432,94	24,68		
	5m	154,17	408,18	22,89	13,65	
Contrainte de dilatation		420,87	1047,21	362,26	225,19	

*TD = Température de dilatation

333333

TABLEAU III

Contrainte de rétraction après dilatation à $T_g + 50^\circ\text{C}$

	Dilatation		Température de rétraction (°C)	Rapport	Température de rétraction (°C)	Contrainte de rétraction (bars)
	Température (°C)					
Stilan	215	100%			215	389,77
PEEK	195	100%			195	712,39
PET	125	100%			125	133,28
Nylon 11	105	100%			105	140,59

800000

TABLEAU IV
Contrainte de rétraction et dilatation

Polymère	Contrainte de rétraction et dilatation			Contrainte de rétraction (bars)
	Dilatation		Température de rétraction (°C)	
	Température (°C)	Allongement		
Stilan	265	100%	265	359,51
	265	166%	265	657,16
PEEK	245	100%	245	583,66
	245	135%	245	689,50
PET	175	225%	175	139,21
	175	285%	175	305,17
	175	350%	175	349,09
Nylon 11	155	195%	175	185,89
	155	220%	175	273,52
	155	280%	175	373,50
	155	350%	175	541,53
PE	85	100%	85	58,33
	85	370%	85	65,92
	85	880%	85	151,07
PET Amorphe	100	100%	100	1,86
	100	260%	100	14,55
	100	380%	100	26,55
	100	555%	100	46,68

TABLEAU V
Contrainte de rétraction en fonction du pourcentage de rétrécissement
Contrainte de rétraction (bars)

<u>Pourcentage de rétrécissement</u>	<u>Stilan</u>	<u>PEEK</u>	<u>PET</u>	<u>Nylon 11</u>	<u>PE</u>
0	379,64	701,50	123,70	143,00	61,16
5	239,39	421,15	88,60	84,12	48,95
10	149,35	211,12	50,54	49,99	38,34
15	83,36	83,57	21,17	3,79	
20	29,86	8,83	0	0	14,34

9083

TABLEAU VI

	<u>Dilatation</u>		<u>Evolution de la contrainte au refroidissement</u>
	<u>Température</u> (°C)	<u>Allongement</u> (%)	
Stylan	265	100%	+13%
PEEK	245	100%	+16%
PET	175	200%	+27%
Nylon 11	155	195%	-75%
Nylon 6	150	150%	-20%

TABLEAU VII

	Conditions de moulage			
	<u>Stilan</u>	<u>PEEK</u>	<u>PET</u>	
				<u>Nylon 11</u> <u>PE</u> <u>Nylon 6</u>
Température du corps (°C)				
Arrière	380	370	250	140 240
Avant	395	380	260	145 260
Température du moule (°C)				
Côté entrée	200	165	froid*	froid* 45
Côté éjecteur	200	165	froid*	froid* 45
Temps du cycle (secondes)				
Injection	21	21	22	22 10
Moule fermé	51	51	52	52 30
Moule fermé	04	04	04	04 03
Pression d'injection (bars)	82,74	82,74	82,74	82,74 55,16

*Froid - Il n'y a pas de chauffage du moule

3333

Force d'arrachement, kg par 2,5 cm

Les résultats sont la moyenne pour trois éprouvettes.

+ La tresse se déchire avant d'être arrachée d'une éprouvette pour le PEEK et de deux éprouvettes pour le Stilan.

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

1.- Produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C , caractérisé en ce qu'il a une contrainte de rétraction de plus d'environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues.

2.- Produit manufacturé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est le poly-(oxy-p-phénylènegcarbonyl-p-phénylène).

3.- Produit manufacturé suivant la revendication 1, sous la forme d'un anneau.

4.- Produit manufacturé suivant la revendication 1, sous la forme d'un tube.

5.- Produit manufacturé suivant la revendication 1, sous la forme d'une fibre.

6.- Produit manufacturé suivant la revendication 1, sous la forme d'un film.

7.- Procédé pour fabriquer un produit manufacturé dimensionnellement thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à 25°C , caractérisé en ce que :

- a) on chauffe un produit manufacturé fait d'un polymère semi-cristallin jusqu'à une température supérieure à la T_g du polymère;
- b) on déforme le produit manufacturé, et
- c) on refroidit le produit manufacturé, tandis qu'on maintient celui-ci à l'état déformé, de manière à obtenir un produit manufacturé qui, lorsqu'il est chauffé à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère, se rétracte avec une contrainte de rétraction

supérieure à environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, et conserve sensiblement cette contrainte par refroidissement du produit manufacturé jusqu'à une température inférieure à Tg.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le stade de déformation du produit manufacturé comprend la dilatation du produit manufacturé.

9.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le produit manufacturé se présente sous la forme d'un anneau et est dilaté par passage de l'anneau sur un mandrin conique.

10.- Procédé pour fabriquer un produit manufacturé thermorétrécissable fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, Tg, supérieure à environ 25°C, caractérisé en ce que :

- a) on étire un film ou une fibre de ce polymère à une température supérieure à la Tg du polymère;
- b) on refroidit le film étiré ou la fibre étirée jusqu'à une température inférieure à la Tg du polymère, et,
- c) on façonne un produit manufacturé à partir du film étiré ou de la fibre étirée, de manière à obtenir un produit manufacturé qui, lorsqu'il est chauffé à une température comprise entre Tg et la température de fusion cristalline, Tm, du polymère, rétrécit avec une contrainte supérieure à environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues.

11.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le produit manufacturé est fabriqué par enroulement du film ou de la fibre sur un mandrin pour la confection d'un produit manufacturé

tubulaire.

12.- Procédé de rétraction d'un dispositif dimensionnellement thermorétractile contre un substrat, caractérisé en ce que :

- a) on choisit un produit manufacturé thermorétractile fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C ;
- b) on met un produit manufacturé thermorétractile tubulaire en position adjacente, de manière qu'à la rétraction le substrat limite le produit manufacturé à une rétraction de moins d'environ 25%, sur base de la dimension du produit manufacturé déformé;
- c) on chauffe le produit manufacturé à une température comprise entre T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère, de manière à amener le produit manufacturé à se rétracter sur le substrat en exerçant une contrainte de rétraction d'au moins environ $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, sur le substrat, et
- d) on refroidit le produit manufacturé.

13.- Procédé pour assembler des produits manufacturés cylindriques, caractérisé en ce que :

- a) on positionne les substrats cylindriques en contact bout à bout;
- b) on positionne un produit manufacturé tubulaire thermorétrécissable de manière qu'il entoure les extrémités des substrats cylindriques, le produit manufacturé étant fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C , et
- c) on chauffe le produit manufacturé jusqu'à une température comprise entre T_g et la température de

fusion cristalline, T_m , du polymère de manière à l'amener à rétrécir et exercer une contrainte d'au moins $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de contraintes non résolues, sur les substrats cylindriques et ainsi assembler les substrats, et

- d) on refroidit le produit manufacturé rétractile et les substrats assemblés.

14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'une couche intermédiaire est disposée entre le produit manufacturé thermorétrécissable et les substrats.

15.- Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la couche intermédiaire comprend un adhésif.

16.- Procédé pour fixer une tresse sur un substrat cylindrique, caractérisé en ce que :

- a) on applique la tresse sur le substrat;
- b) on positionne un anneau thermorétrécissable de façon qu'il entoure la tresse et le substrat, l'anneau étant fait d'un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse, T_g , supérieure à environ 25°C , et
- c) on chauffe l'anneau à une température comprise entre la T_g et la température de fusion cristalline, T_m , du polymère de manière à l'amener à rétrécir et exercer sur la tresse une contrainte d'au moins $75,85 \times (E-1)^{0,5}$ bars, où E est le rapport de rétractions non résolues, et fixer la tresse sur le substrat, et
- d) on refroidit l'anneau qui s'est rétracté.

Bruxelles, le 7 février 1985.
P. Pon. de RAYCHEM CORPORATION.
OFFICE KIRKPATRICK Sprl.

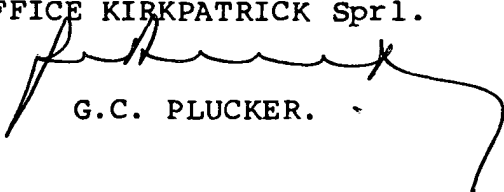
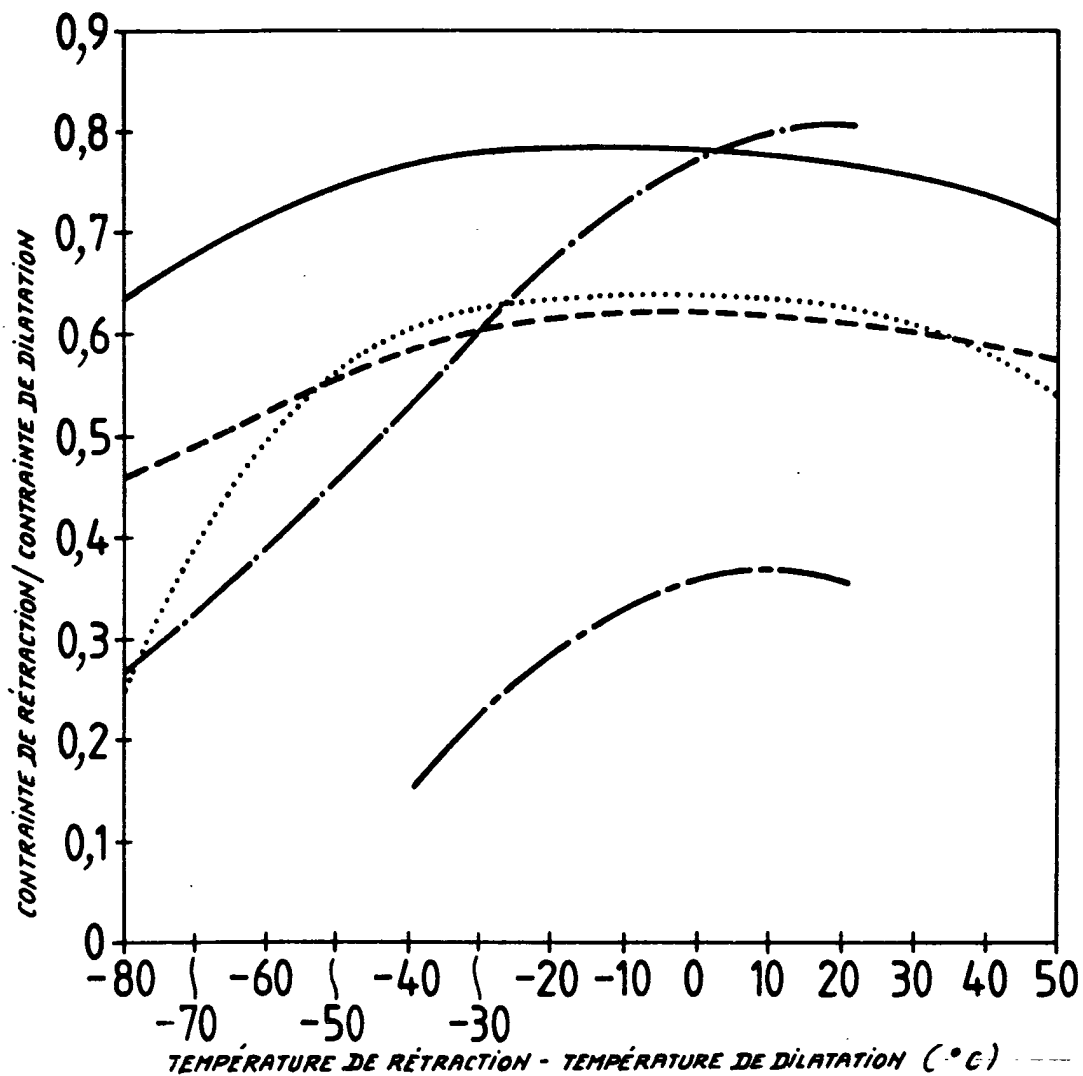
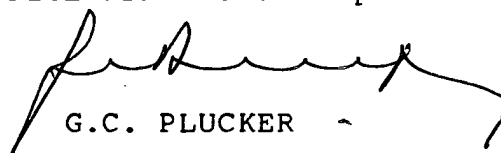

G.C. PLUCKER.

Fig.1.



—— STILAN
--- PEEK
..... PET
-.- NYLON II
- - - PE (MARLEX 6003)

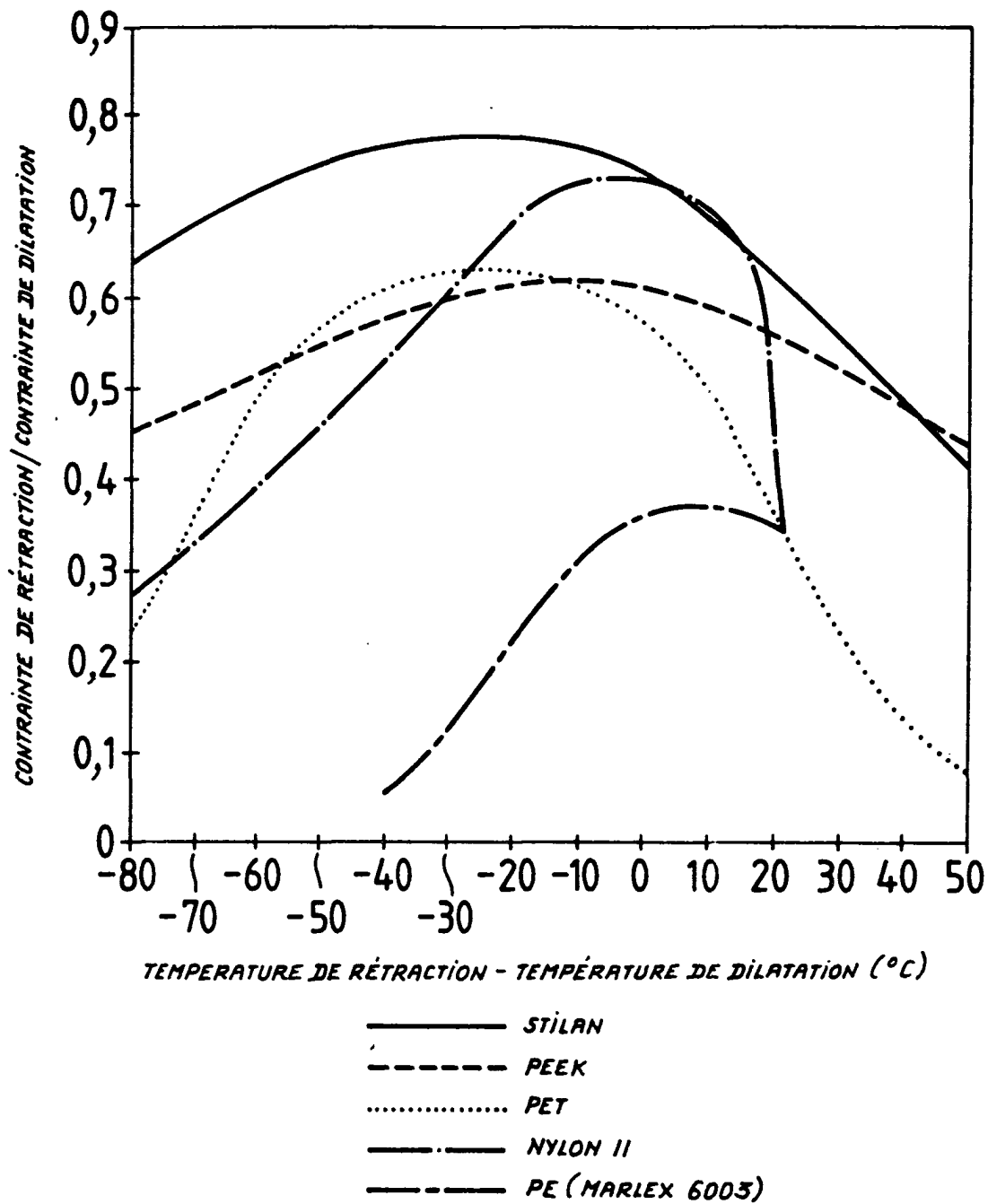
Bruxelles, le 7 février 1985
P.Pon. de RAYCHEM CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK Sprl


G.C. PLUCKER

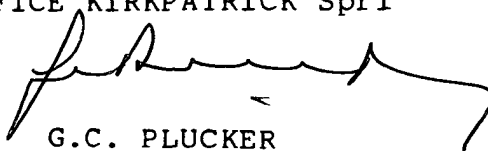
901683

RAYCHEM CORPORATION

Fig.2.



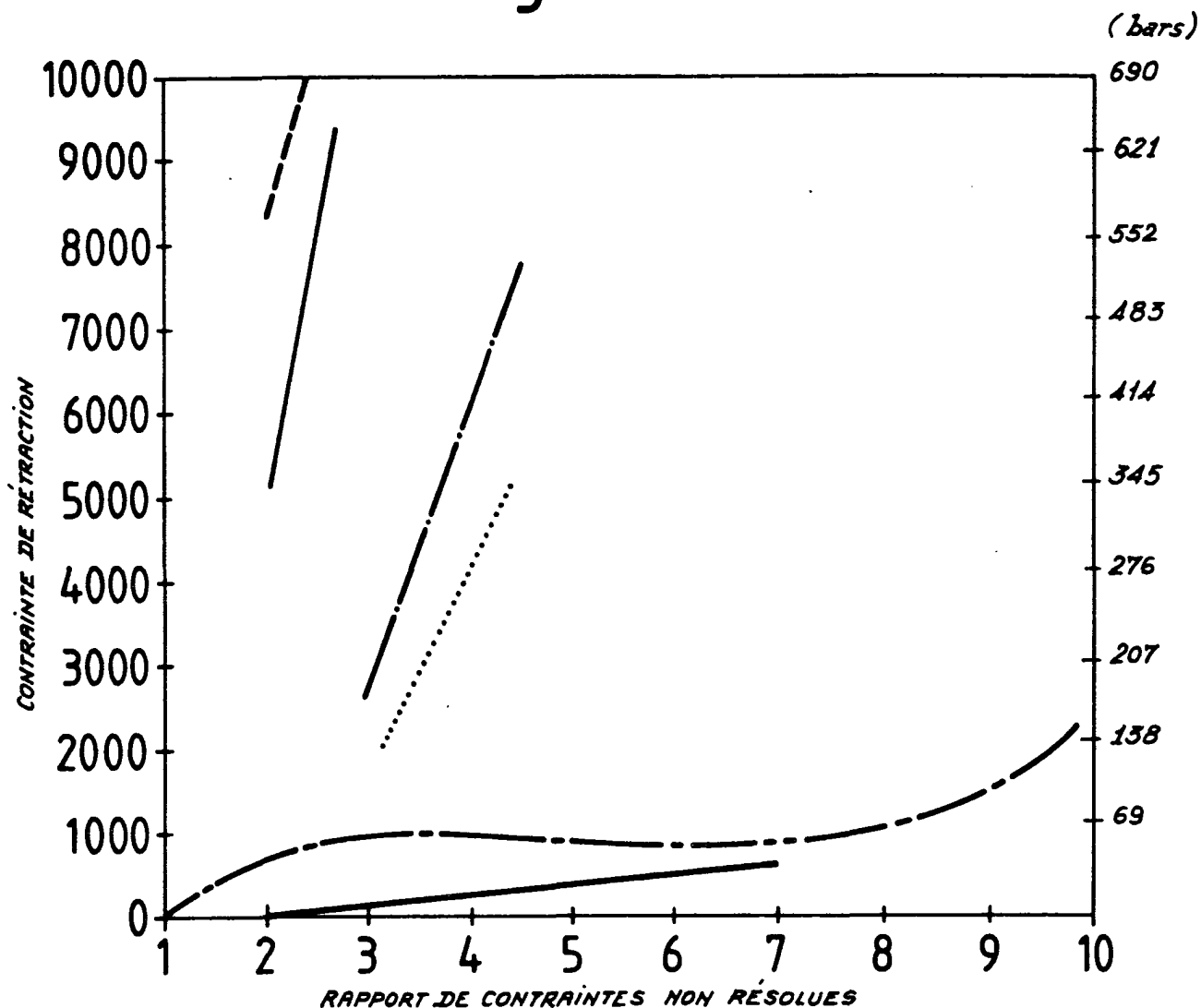
Bruxelles, le 7 février 1985
P.Pon. de RAYCHEM CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK Sprl


G.C. PLUCKER

901653

RAYCHEM CORPORATION

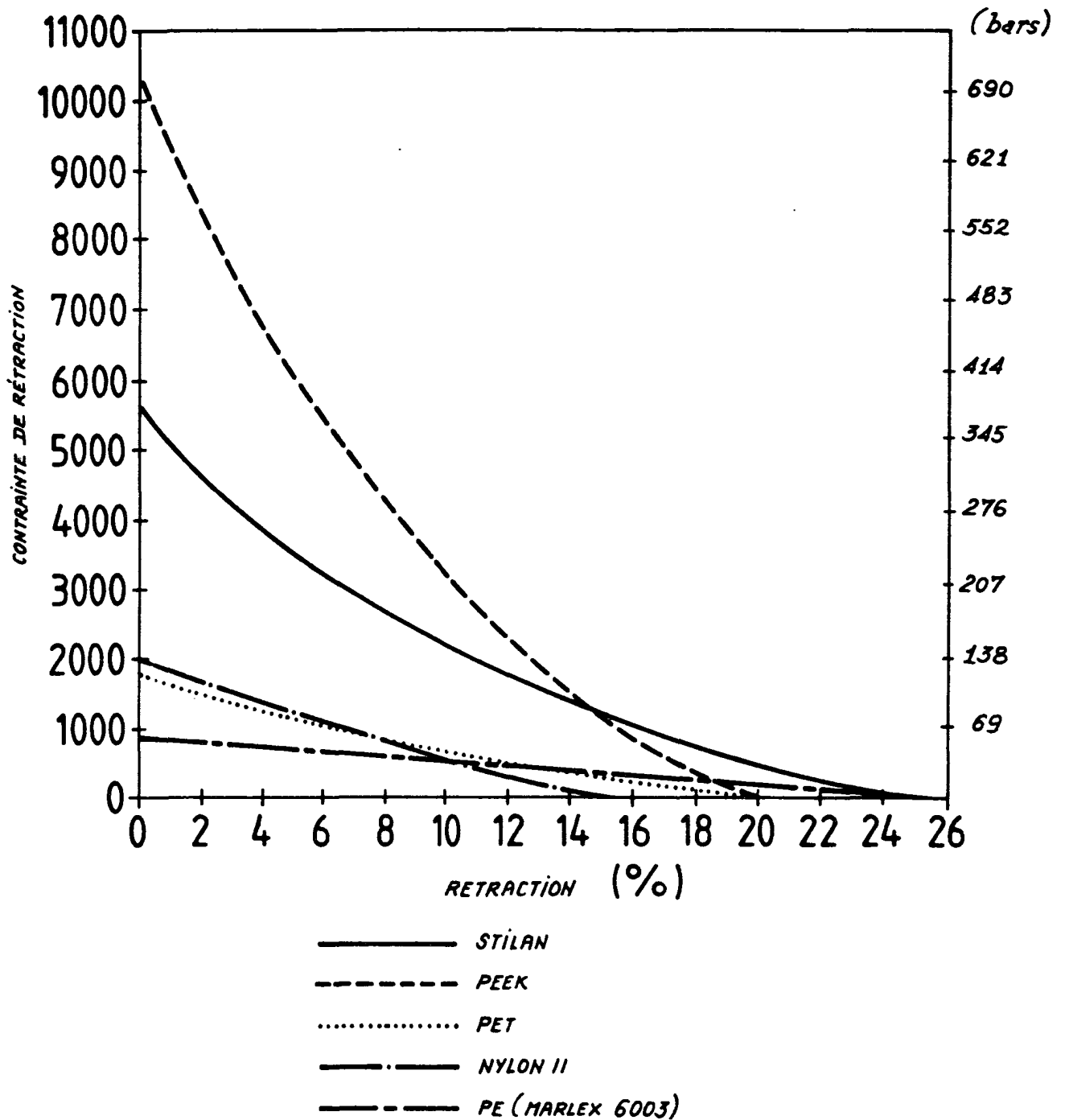
Fig.3.



Bruxelles, le 7 février 1985
P.Pon. de RAYCHEM CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK Sprl

G.C. Plucker
G.C. PLUCKER

Fig.4.



Bruxelles, le 7 février 1985
P.Pon. de RAYCHEM CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK Sprl

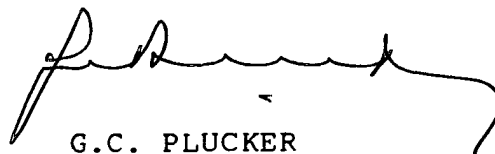

G.C. PLUCKER

Fig.5.

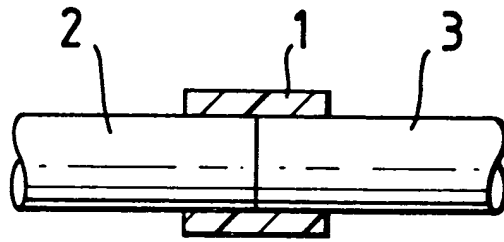


Fig.6.

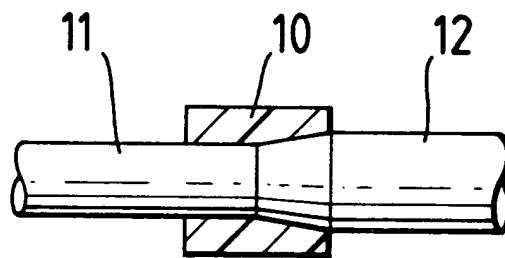
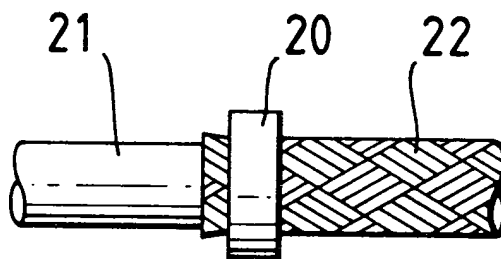
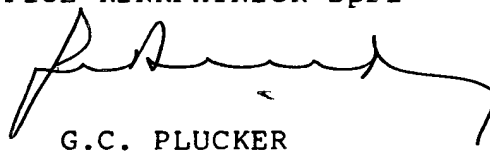


Fig.7.



Bruxelles, le 7 février 1985
P.Pon. de RAYCHEM CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK Sprl


G.C. PLUCKER