

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 19144

⑤④ Tubes et profilés biorientés en matière thermoplastique et leur procédé de fabrication.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). B 29 C 17/07; B 29 D 23/04; B 65 D 65/38; F 16 L 9/12.

②② Date de dépôt 25 juillet 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

⑦① Déposant : SOCIETE RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

⑦② Invention de : Gilbert Rouillet, Louis Macabrey et Claude Bonnebat.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Colette Tavernier, Service Brevets Chimie et Polymères Rhône-Poulenc,
Boîte Postale 753, 75360 Paris Cedex 08.

5 La présente invention a pour objet la réalisation en continu de profilés creux rigides ou semi-rigides en matière thermoplastique à l'état biorienté.

Dans les procédés classiques d'extrusion pour la fabrication de profilés la matière à mouler préalablement
10 fondue est forcée au travers d'une filière calibreuse de forme appropriée puis entraînée et refroidie dans un dispositif de conformation. Quelle que soit la matière utilisée on obtient des profilés à l'état non orienté.

On sait que la biorientation permet d'améliorer de
15 façon notable les caractéristiques mécaniques et optiques des polymères notamment lorsqu'il s'agit de polymères semi-cristallins et en particulier de ceux qui peuvent être obtenus à l'état amorphe et qui cristallisent fortement de façon orientée au cours d'un biétirage. Un
20 exemple typique d'un tel polymère est le polytéréphtalate d'éthylène glycol. Jusqu'à présent la biorientation a été utilisée pour la réalisation de films et feuilles tubulaires souples et pour la fabrication de récipients creux à partir d'une paraison préalablement formée par injection ou extrusion.
25

Les profilés creux selon l'invention sont caractérisés en ce qu'ils sont biaxialement orientés et qu'ils présentent une rigidité telle que leur affaissement libre sous l'effet de leur propre poids est inférieur à 2 %.

30 On définit l'affaissement libre comme la diminution de distance séparant deux génératrices extrêmes observée en posant horizontalement le profilé suivant une de ses génératrices sur un support horizontal par rapport à la distance séparant les deux génératrices lorsque le
35 profilé est posé perpendiculairement sur ledit support.

Par profilés creux on entend selon l'invention aussi bien des tubes cylindriques et profilés linéaires de section uniforme que des tubes et profilés de section

variable.

Comme matière thermoplastique servant de base à la réalisation des profilés on peut utiliser toute
5 matière plastique susceptible d'être orientée suivant deux axes, par exemple les polyesters linéaires comme les homopolymères et les copolymères de téréphtalate d'éthylène ou de butylène, les polyamides, les polyoléfines et leurs copolymères, le polycarbonate, le polypropylène
10 oxyde, les polysulfones, les polymères et copolymères du chlorure de vinyle, les polymères et copolymères de l'acrylonitrile. La matière thermoplastique préférée est le polytéréphtalate d'éthylène glycol contenant au moins 96 % en moles de restes d'acide téréphtalique et au moins
15 96 % en moles de restes d'éthylène glycol et dont la viscosité intrinsèque, mesurée dans l'o.chlorophénol est comprise entre 0,50 dl/g et 1,10 dl/g.

Les profilés selon l'invention sont réalisés par un procédé qui consiste à extruder en continu le matériau
20 thermoplastique à l'état fondu, à le former par passage au travers d'une filière calibreuse, à le refroidir rapidement sur au moins une paroi de manière à durcir le polymère en surface à l'état amorphe, à le conditionner thermiquement pour amener toute l'épaisseur de la paroi à
25 la température qui convient à l'orientation de la matière thermoplastique et enfin à l'expanser et à le plaquer contre un conformateur à l'aide ou non d'un fluide pressurisé tout en l'étirant longitudinalement de manière à obtenir un profilé orienté suivant deux axes.

30 La vitesse d'étirage par rapport à celle d'extrusion, ainsi que la dimension du diamètre D du profilé biorienté par rapport à celle du diamètre d du profilé avant expansion sont choisis de manière à respecter les rapports d'étirage requis pour l'obtention d'un niveau et
35 d'un équilibre longitudinal-transversal de propriétés satisfaisantes. Ces rapports dépendent de la nature de la matière utilisée. Pour le polyéthylène téréphtalate le taux d'étirage longitudinal est compris entre 1,5 et 3,5

et le taux d'étirage transversal est compris entre 2 et 5.

L'invention va être plus complètement exposée en se référant à la figure annexée. Cette figure est une
5 coupe longitudinale d'un dispositif pouvant servir à la réalisation des profilés selon l'invention.

Ce dispositif comprend schématiquement une filière d'extrusion, des moyens de conformation et de refroidissement, des moyens de conditionnement en température per-
10 mettant d'amener la masse à la température de biorientation, des moyens d'expansion permettant de conformer et biorienter simultanément le profilé des moyens de conformation du profilé biorienté et enfin un moyen de tirage.

En se référant à la figure, un tube cylindrique
15 est extrudé entre une filière (1) et un poinçon (2) retenu par un groupe d'ailettes (3) à l'intérieur desquelles passe un tube d'amenée de fluide. La matière fondue à partir d'une extrudeuse ou d'un appareil de polycondensation (non représentés sur la figure) passe dans
20 la filière et pénètre dans un conformateur cylindrique sous vide (4) de type Kaufman prolongé d'un bac de refroidissement (5). Durant ce cheminement le tube se refroidit rapidement, de manière à ce que au moins l'une des surfaces du tube soit ramenée à une température infé-
25 rieure à la température de transition vitreuse du matériau. L'intensité du refroidissement doit être soigneusement choisie de manière à éviter toute cristallisation du polymère. A la sortie du bac (5) le tube essentiellement à l'état amorphe présente une surface extérieure et/ou
30 intérieure solide dont la température est momentanément inférieure à la température de transition vitreuse T_G du matériau ; la température au sein même de la paroi reste de préférence supérieure à T_G , ce qui permet de garder une certaine réserve de chaleur utilisable pour le
35 réchauffement ultérieur de la surface. Un moyen de freinage (6) est prévu pour empêcher tout étirage longitudinal du tube en amont, entre la filière (1) et le conformateur (4) ; on peut prévoir par exemple un système de

patins fixes ou une chenille à vitesse imposée. Le tube pénètre ensuite dans le dispositif de conditionnement en température qui comprend un ou plusieurs éléments cylindriques (7) isolés entre eux par des disques en matière isolante (8) par exemple en polytétrafluoréthylène. Les éléments (7) sont pourvus de moyens de chauffage tels que des colliers chauffants ou une circulation interne de fluide thermorégulé et leur surface annulaire interne est gainée d'un revêtement anti-adhérent. Les éléments (7) présentent un diamètre interne sensiblement égal au diamètre nominal du tube à l'entrée desdits éléments. Entre les dispositifs (6) et (7) on peut prévoir un chauffage annulaire d'appoint intermittent à rayonnement infrarouge ou à soufflage de fluide chaud. Durant le passage à travers les éléments (7) la température du tube se rééquilibre en surface et en profondeur pour atteindre progressivement la température nécessaire à la biorientation. Le tube arrive ensuite dans le conformateur (9) dont la forme intérieure comprend trois parties de l'amont vers l'aval :

- une partie cylindrique de diamètre correspondant sensiblement au diamètre du tube avant biorientation
- une partie de raccordement à grand rayon de courbure
- une partie cylindrique de diamètre D correspondant au diamètre du tube après biorientation.

Dans le conformateur (9) le tube est étiré longitudinalement sous l'effet de la traction imposée par la chenille de tirage (10) disposée en aval et circonférentiellement grâce à la pression P_B du fluide régnant à l'intérieur de la chambre stationnaire de soufflage B délimitée par le tube lui-même et par deux systèmes de joints ou chicanes (11) et (12). Ces chicanes peuvent être constituées de vessies gonflables retenues à chaque extrémité par une tige métallique (13) solidaire du poinçon de la filière et percée de trous ou par un faisceau de tubes étirés permettant d'amener le fluide de soufflage dans la chambre B et dans les vessies gonflables.

Chaque trou de la tige ou du tube communique avec un trou perpendiculaire ménagé à travers une ailette (3) du poinçon (2). Un autre moyen d'expansion circonférentielle
5 peut consister à remplacer les vessies gonflables par des poinçons rigides ou semi-rigides flottants revêtus d'une matière anti-adhérente ayant la forme d'une ogive dont la pointe est située vers l'amont. Dans ce cas particulier l'expansion peut être réalisée sans fluide pressurisé. Au démarrage de la fabrication le tube est pincé à
10 son extrémité et de l'air comprimé vient l'expanser contre la paroi du conformateur (9) au diamètre D ; la bulle formée est tirée vers l'aval, coupée par un fil chaud, le poinçon (11) est rapidement enfilé à l'intérieur, vissé
15 sur la tige (13) et le système de tirage est mis en action. Le conformateur (9) est suivi d'un ensemble d'éléments cylindriques (14) dont les températures sont indépendamment régulées et dans lesquels le tube peut être soit immédiatement refroidi et durci, soit réchauffé et
20 thermofixé de manière à lui communiquer une meilleure stabilité dimensionnelle à chaud. A la sortie du dernier élément le tube refroidi est tiré par la chenille (10) et raidi à l'aide d'une pression résiduelle de fluide emprisonné entre la chicane (11) et une chicane de même nature
25 (15).

L'appareillage décrit s'applique à la réalisation de tubes cylindriques de section uniforme. La réalisation de profilés de forme différente et/ou de section variable est effectuée en respectant les différentes étapes du
30 procédé et en modifiant la configuration du profil du conformateur. Selon une variante de réalisation des profilés selon l'invention la biorientation est effectuée en deux stades : le profilé est expansé et étiré dans un premier conformateur dont le diamètre intérieur est res-
35 treint par rapport à celui du diamètre final, à une valeur telle que le profilé atteigne l'étirage correspondant aux rapports naturels d'étirage du matériau à partir desquels la déformation se poursuit simultanément dans

- toutes les directions ; dans un second stade, à l'aide d'un conformateur mobile ou d'un ensemble de demi-moules mobiles éventuellement munis de moyens de chauffage, le
- 5 profilé est à nouveau expansé jusqu'à sa forme finale. Il est ainsi possible de réaliser de manière simple et rapide des profilés biorientés de forme et de section variable tels que des tubes annelés, des profilés cannelés ou autres.
- 10 Les profilés biorientés selon l'invention présentent une grande résistance aux chocs et à la pression interne permettant leur utilisation pour le transport de fluides sous pression. Ils peuvent également servir après
- 15 tronçonnage à la réalisation de corps de boîtes ou comme tubes protecteurs de luminaires. La forme du profilé est choisie de manière à correspondre à la répétition de celle des corps des éléments à fabriquer. Pour la réalisation de corps de boîtes il est utile de prévoir un décroche-
- 20 ment au niveau de chaque élément, le tronçonnage ayant lieu au niveau du décrochement, ce qui permet de rapporter puis de fixer sur les corps des fonds exécutés séparément. Les boîtes obtenues peuvent être utilisées pour l'emballage et la conservation de liquides et de denrées alimentaires et notamment de boissons pressurisées.
- 25 Il est bien entendu possible sans sortir du cadre de l'invention de revêtir le profilé ou les éléments tronçonnés à l'aide d'une ou plusieurs couches d'un matériau barrière. Les profilés peuvent également être colorés, stabilisés ou renforcés de charges minérales ou
- 30 organiques. On préfère les fibres courtes comme les fibres de verre broyées et les charges lamellaires comme les micas, les graphites et les talcs qui ont la propriété de s'orienter localement dans le plan de la paroi du profilé biorienté en lui communiquant une plus grande rigidité,
- 35 une meilleure tenue au fluage sous l'effet d'une pression interne et une imperméabilité accrue aux gaz et aux vapeurs.

L'exemple suivant illustre l'invention sans en

limiter la portée.

EXEMPLE :

On réalise un tube cylindrique biorienté à partir
5 d'un polytéréphtalate d'éthylène ayant une viscosité
intrinsèque de 0,85 dl/g (OCP) à l'aide de l'appareillage
représenté sur la figure annexée.

La matière est extrudée à 280°C au moyen d'une
extrudeuse monovis et est amenée dans la filière à 235°C.
10 La vitesse d'extrusion à la sortie de la filière est de
3,50 mètres/minute. Au cours du passage à travers le
conformateur et le bac de refroidissement la veine fluide
est refroidie de manière à porter la surface externe à
une température inférieure à 70°C, la température de la
15 matière au sein de la paroi restant supérieure à 70°C.
A travers les éléments (7) de conditionnement la tempé-
rature du matériau est rééquilibrée en profondeur et
atteint progressivement 95-115°C en partie à la faveur de
la chaleur emmagasinée dans la paroi, en partie par
20 l'intermédiaire des éléments de conditionnement maintenus
à environ 100°C. Le tube est étiré longitudinalement à
une vitesse d'avancement de 8,50 mètres/minute et est
simultanément soufflé contre les parois du conformateur
(9). A l'entrée du conformateur le diamètre d du tube est
25 de 25 mm et l'épaisseur de la paroi est de 3,5 mm. Après
expansion-étirage, le diamètre D est de 90 mm et l'épais-
seur de la paroi de 0,35 mm. Le tube biorienté est par-
tiellement thermofixé à 130°C par passage à travers les
éléments (14) puis refroidi à une température inférieure
30 à 70°C et sectionné au moyen d'un fil métallique chauffé
par passage d'un courant électrique.

Pour mesurer la rigidité du tube obtenu on découpe
un tronçon et on le réchauffe 30 minutes jusqu'à 110°C.
Après refroidissement à 20°C, le retrait transversal
35 (affaissement libre) est inférieur à 1,8 %. Le tube pré-
sente un module d'élasticité en traction de 67.000 kg/cm²
dans le sens transversal et de 44.000 kg/cm² dans le sens
longitudinal.

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

1. Profilés creux en matière thermoplastique caractérisés en ce qu'ils sont orientés biaxialement et
5 qu'ils présentent une rigidité telle que leur affaissement libre sous l'effet de leur propre poids est inférieur à 2 %.
2. Profilés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont constitués de polytéréphtalate d'éthy-
10 lène dont la viscosité intrinsèque mesurée dans l'o.chloro phénol est comprise entre 0,50 dl/g et 1,10 dl/g.
3. Profilés selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils sont orientés par un taux d'étirage compris entre 1,5 et 3,5 en direction
15 longitudinale et entre 2 et 5 en direction transversale.
4. Profilés selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que la matière thermoplastique contient des pigments, et/ou des stabilisants et/ou des charges minérales ou organiques.
- 20 5. Profilés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont renforcés de fibres de verre broyées.
6. Profilés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils sont renforcés de
25 micas, de graphites ou de tals sous forme lamellaire.
7. Profilés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ayant la forme de tubes annelés.
8. Procédé d'obtention de profilés biorientés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caracté-
30 risé en ce qu'il consiste à extruder en continu la matière thermoplastique à l'état fondu, à la former par passage au travers d'une filière calibreuse, à la refroidir rapidement sur au moins l'une des parois de manière à durcir la surface à l'état amorphe, à la conditionner thermiquement
35 pour amener toute l'épaisseur de la paroi à la température qui convient à l'orientation de la matière thermoplastique puis à l'expanser et à la plaquer contre un conformateur à l'aide ou non d'un fluide pressurisé tout en l'étirant

longitudinalement de manière à obtenir un profilé orienté suivant deux axes.

- 5 9. Utilisation des profilés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour le transport des fluides sous pression et pour la fabrication de tubes protecteurs de luminaires et de corps de boîtes destinés à l'emballage de liquides et de denrées alimentaires.

Pl. unique

2462254

