



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/10/11
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/05/15
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/04/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/003487
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/039840
(30) Priorité/Priority: 2001/10/19 (01/13520) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ B29C 47/06, B32B 27/08, B32B 7/06,
B29C 47/00

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
SILAGY, DAVID, FR;
REIGNIER, GERARD, FR;
BUSSI, PHILIPPE, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE FILMS PAR COEXTRUSION SOUFFLAGE DE GAINÉ
(54) Title: METHOD OF PRODUCING FILMS BY MEANS OF COEXTRUSION BLOW-MOULDING

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un film comprenant au moins une couche d'un polymère choisi parmi les polymères fluorés thermoplastiques et les polymères (A) dans lequel par extrusion soufflage: on coextrude: a) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique et au moins une couche d'un polymère (A); b) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique contenant de charges et éventuellement au moins une autre couche de polymère fluoré; c) soit au moins une couche d'un polymère (A), les couches extrudées en a), b) ou c) adhérant entre elles; d) une couche d'un autre polymère thermoplastique (B) de sorte qu'il forme une couche adjacente à l'ensemble des couches extrudées en a), b) ou c); e) éventuellement une autre couche de (B) adjacente à l'ensemble des couches extrudées en a), b), ou c) du côté opposé à la couche extrudée en d); le polymère thermoplastique (B) étant incompatible avec le polymère fluoré et le polymère (A) et possède une tenue d'extrudat suffisante pour supporter les couches de polymère fluoré et/ou de polymère (A); après refroidissement du coextrudat, par séparation de la (ou des) couche(s) de (B) on récupère au moins le film comprenant au moins une couche d'un polymère choisi parmi les polymères fluorés thermoplastiques et les polymères (A).

Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un film comprenant au moins une couche d'un polymère, par coextrusion soufflage de gaine. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on coextrude (a) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique et au moins une couche d'un polymère (A), (b) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique contenant des charges et éventuellement au moins une autre couche de polymère fluoré, (c) soit au moins une couche d'un polymère (A), les couches extrudées en (a), (b) ou (c) adhérant entre elles, (d) une couche d'un autre polymère thermoplastique (B) de sorte qu'il forme une couche adjacente à l'ensemble des couches extrudées en (a), (b) ou (c), le polymère thermoplastique (B) étant incompatible avec le polymère fluoré et le polymère (A) et possédant une tenue d'extrudat suffisante pour supporter les couches de polymère fluoré et/ou de polymère (A), de façon à obtenir un coextrudat. On refroidit ensuite le coextrudat et, par séparation de la couche de polymère thermoplastique (B), on récupère au moins un film comprenant au moins une couche de polymère fluoré thermoplastique et/ou de polymère (A).

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE FILMS PAR COEXTRUSION SOUFFLAGE DE GAINÉ

La présente invention concerne un procédé de fabrication de films utilisant la technique de coextrusion soufflage de gainé.

5 Les films de polymères thermoplastiques de faible épaisseur sont habituellement obtenus par le procédé d'extrusion et soufflage consistant à extruder, généralement de bas en haut, un polymère thermoplastique à travers une filière annulaire, l'extrudat étant simultanément tiré longitudinalement par un dispositif de tirage, habituellement à rouleaux, et gonflé par un volume d'air
10 constant emprisonné entre la filière, le système de tirage et la paroi de la gainé. La gainé gonflée, encore appelée bulle, est refroidie généralement par un anneau de soufflage d'air à la sortie de la filière. La bulle mise à plat est enroulée, soit sous forme de gainé, soit après découpe en deux films séparés.

Le brevet européen No. 278.804 explique que dans le cas de polymères
15 fluides semi-cristallins, ce procédé d'extrusion et soufflage de gaines est pour le moins délicat, sinon impossible à utiliser. Dans ce cas, les forces mises en jeu, telles que force de tirage, pression interne de la bulle, gravité et autres, s'appliquent à un extrudat dont la résistance mécanique est très faible. Il en résulte des déformations importantes de la bulle conduisant à la formation de
20 plis sur le film après la mise à plat de la bulle, ainsi qu'à l'absence totale de la maîtrise de la répartition d'épaisseur du film.

La technique décrite dans le brevet ci-dessus consiste à coextruder le polymère fluide semi-cristallin avec une résine thermoplastique qui est incompatible de façon telle qu'après refroidissement et mise à plat de la bulle,
25 on récupère séparément les deux films extrudés par des moyens classiques, tel que par enroulement distinct des films séparés. À titre d'exemples de polymère

semi-cristallin, on cite les polyamides et leurs copolymères, les polyesters tels que le polybutylène téréphtalate (PBT) ou le polyéthylène téréphtalate (PET) et leurs copolymères, le polypropylène, le polyfluorure de vinylidène et ses copolymères, et les copolymères éthylène ester d'hydroxyalkyle (EVOH). Parmi les résines
5 thermoplastiques incompatibles susceptibles d'être utilisées, on cite les polyéthylènes haute pression, le polystyrène choc et le polychlorure de vinyle plastifié.

L'exemple unique du brevet ci-dessus montre une bulle constituée d'un film de 25 µm de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) coextrudé avec un film de 60 µm de polyéthylène. Dans la description, il est précisé que l'épaisseur du film de résine
10 thermoplastique incompatible (le polyéthylène) doit être de préférence 1 à 5 fois l'épaisseur du film de polymère semi-cristallin. Il est décrit aussi qu'il n'est pas exclu de coextruder plus de deux films, mais on ne sait pas de quels films il s'agit. De plus, dans cette technique le film de polyéthylène ne peut pas être utilisé comme film en lui même et il doit être recyclé parce qu'il ne contient pas les additifs nécessaires, tels que
15 les anti-U.V. et les antioxydants. Si on y ajoute ces additifs, on complique le procédé qui a pour but essentiel de produire un film du polymère semi-cristallin. Il est donc souhaitable de réduire cette épaisseur du film de polyéthylène pour réduire la quantité qu'il faut recycler.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'on pouvait produire par le procédé
20 d'extrusion soufflage de gaine un film comprenant une couche de polymère fluoré et une couche d'un autre polymère (A), ces deux couches étant adjacentes ainsi qu'une troisième couche d'un polymère incompatible disposée soit du côté du polymère fluoré soit du côté du polymère (A). Le polymère (A) peut être quelconque, par exemple amorphe, c'est-à-dire qu'il n'est pas forcément semi-cristallin et l'épaisseur de
25 la couche de polymère incompatible n'est pas nécessairement d'une à cinq fois l'épaisseur de l'ensemble formé par la couche du polymère fluoré et la couche adjacente du polymère (A). On sépare ensuite la couche de polymère incompatible.

La Demanderesse a aussi trouvé qu'on pouvait produire par le procédé d'extrusion soufflage de gaine un film comprenant au moins une couche de polymère fluoré ou au moins une couche de polymère (A), la couche de polymère fluoré contenant des charges, ainsi qu'une couche de polymère incompatible. On sépare
5 ensuite la couche de polymère incompatible.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un film comprenant au moins une couche d'un polymère, par coextrusion soufflage de gaine, caractérisé en ce que:

- on coextrude:

10 a) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique et au moins une couche d'un polymère (A),

b) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique contenant des charges et éventuellement au moins une autre couche de polymère fluoré,

c) soit au moins une couche d'un polymère (A),

15 les couches extrudées en (a), (b) ou (c) adhérant entre elles,

d) une couche d'un autre polymère thermoplastique (B) de sorte qu'il forme une couche adjacente à l'ensemble des couches extrudées en (a), (b) ou (c), le polymère thermoplastique (B) étant incompatible avec le polymère fluoré et le polymère (A) possédant une tenue d'extrudat suffisante pour supporter les couches de
20 polymère fluoré et/ou de polymère (A),

e) éventuellement une autre couche de polymère thermoplastique (B) adjacente à l'ensemble des couches extrudées en (a), (b) ou (c) du côté opposé à la couche extrudée en (d),

de façon à obtenir un coextrudat;

- on refroidit le coextrudat; et

- par séparation de la (ou des) couche(s) de polymère thermoplastique (B) on récupère au moins un film comprenant au moins une couche de polymère fluoré
5 thermoplastique et/ou de polymère (A).

S'agissant du polymère fluoré, on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe
10 fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy. À titre d'exemples de monomère, on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VF2); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)ether
15 (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro(1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le composé de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le composé de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le composé de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$
20 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le composé de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le composé de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R_3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

25 Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère. Il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène.

Avantageusement, le polymère fluoré est choisi parmi:

- les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50% en poids de VF2, le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trffluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE);
- Les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF3);
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant, les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3.

De préférence, le polymère fluoré est du PVDF homopolymère. Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire. Ainsi, les PVDF commercialisés sous la marque de commerce KYNAR* 710 ou 720 sont parfaitement adaptés pour cette formulation.

S'agissant du polymère (A), il présente une affinité avec le polymère fluoré pour pouvoir éventuellement adhérer sur une couche de polymère fluoré. À titre d'exemples de polymère (A), on peut citer les polyuréthanes, les polymères ayant des blocs à motifs (méth)acrylate et les polymères acryliques. De préférence, le polymère (A) est un polymère amorphe.

Avantageusement, le polymère (A) est un polymère acrylique. Ce polymère est constitué essentiellement de motifs (méth)acrylate d'alkyle et peut comprendre

* Marque de commerce

aussi des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool, anhydride. À titre d'exemples, on peut citer les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle. Des (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^{ème} édition, Vol. 1, pages 292-293 et Vol. 16, pages 475-478. On peut encore citer
5 des copolymères d'au moins deux de ces (méth)acrylates et des copolymères d'au moins un (méth)acrylate avec au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène pourvu que la proportion de (méth)acrylate soit d'au moins 50% en moles. Le polymère (A) est avantageusement le polyméthylméthacrylate (PMMA). Le MVI (Melt Volume Index ou indice de
10 fluidité en volume à l'état fondu) du polymère (A) peut être compris entre 2 et 15 cm³/10 min mesuré à 230°C sous une charge de 3,8 kg.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polymère (A) était un mélange d'au moins deux polymères acryliques.

S'agissant de la couche de polymère (A), elle contient en plus du polymère
15 (A) avantageusement un polymère fluoré qui peut être le même que celui de la couche de polymère fluoré, éventuellement un modifiant choc acrylique, éventuellement des charges telles que par exemple de l'oxyde de titane. La couche de polymère (A) peut aussi contenir des additifs tels que des anti-U.V. et des antioxydants.

20 Les modifiants choc acryliques sont par exemple des copolymères statistiques ou séquencés d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, le butadiène, l'isoprène et d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile et les (méth)acrylate d'alkyle, ils peuvent être de type coeur-écorce (core-shell). Ces modifiants choc acryliques peuvent aussi être présents dans le polymère
25 (A) parce qu'ils ont été introduits au cours de la polymérisation du polymère (A) ou préparés simultanément au cours de la polymérisation du polymère (A).

Le copolymère coeur-écorce se présente sous la forme de fines particules ayant un coeur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 80 et 500 nm. À titre d'exemples de coeur, on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (méth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de coeur est constituée par les homopolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (méth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle. Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le coeur peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du coeur; ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(méth)acryliques de polyols tels que le di(méth)acrylate de butylène et le triméthylol propane triméthacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le coeur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemples l'anhydride maléique, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en

y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemples l'anhydride maléique, l'acide (méth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. À titre d'exemples, on peut citer des copolymères cœur-écorce, ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur-écorce ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur-écorce ayant deux écorces, l'une en polystyrène et l'autre à l'extérieur en PMMA. Des exemples de copolymère coeur-écorce ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.180.494, 3.808.180, 4.096.202, 4.260.693, 3.287.443, 3.657.391, 4.299.928 et 3.985.704. Avantageusement, le cœur représente 70 à 90% en poids de l'ensemble coeur-écorce et l'écorce 30 à 10% en poids. À titre d'exemples de copolymère coeur-écorce, on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et, (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids, l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

S'agissant des formes avantageuses de la couche de polymère (A), cette couche comprend, pour un total de 100% en poids:

- 40 à 90% en poids de polymère (A), et
- 0 à 35% en poids d'un polymère fluoré,

le complément à 100% en poids étant constitué d'un modifiant choc acrylique.

De préférence, la proportion de polymère (A) est comprise entre 40 et 55% en poids. De préférence, la proportion de polymère fluoré est comprise entre 20 et 30% en poids.

L'épaisseur de la couche de polymère (A) peut être comprise entre 3 et 60 μm .
Avantageusement, l'épaisseur de cette couche est comprise entre 8 et 40 μm , et de préférence entre 10 et 35 μm .

Le mélange constituant la couche de polymère (A) peut être préparé à l'aide de
5 tout dispositif de mélange des polymères thermoplastiques et récupéré sous forme de granulés qui sont ensuite introduits dans l'une des extrudeuses qui alimente la filière du système d'extrusion soufflage, ou bien préparé directement par mélange de ses constituants dans cette extrudeuse.

S'agissant de la couche de polymère fluoré, elle contient en plus du polymère
10 fluoré avantageusement un polymère (A) qui peut être le même que celui de la couche de polymère (A), éventuellement des charges telles que par exemple de l'oxyde de titane ou d'autres pigments. La couche de polymère fluoré peut aussi contenir des additifs tels que des anti-U.V. et des antioxydants.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention dans lequel on
15 extrude une ou plusieurs couches de polymère fluoré contenant des charges, et éventuellement au moins une autre couche de polymère fluoré mais dans laquelle on n'extrude pas de couche de polymère (A), la proportion de charges représente jusqu'à 40% en poids pour 60% en poids de polymère fluoré. Avantageusement, cette proportion est comprise entre 5 et 30% en poids.

20 S'agissant des formes avantageuses de la couche de polymère fluoré, cette couche comprend, pour un total de 100% en poids:

- 50 à 100% en poids de polymère fluoré, et

- 0 à 40% en poids d'un polymère (A),

le complément à 100% en poids étant constitué de charges.

De préférence, la proportion de polymère fluoré est comprise entre 50 et 85% en poids. De préférence, la proportion de polymère (A) est comprise entre 20 et 30% en poids.

L'épaisseur de la couche de polymère fluoré peut être comprise entre 5 et 60 μm . Avantageusement, l'épaisseur de cette couche est comprise entre 8 et 25 μm , et de préférence entre 10 et 20 μm .

Le mélange constituant la couche de polymère fluoré peut être préparé à l'aide de tout dispositif de mélange des polymères thermoplastiques et récupéré sous forme de granulés qui sont ensuite introduits dans l'une des extrudeuses qui alimente la filière du système d'extrusion soufflage, ou bien préparé directement par mélange de ses constituants dans cette extrudeuse.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le film comprenait deux ou plusieurs couches de polymère fluoré et/ou deux ou plusieurs couches de polymère (A). De préférence, les couches supplémentaires de polymère fluoré sont disposées du côté de la couche existante de polymère fluoré, et les couches supplémentaires de polymère (A) sont disposées du côté de la couche existante de polymère (A).

Le polymère fluoré et/ou le polymère (A) sont coextrudés avec un polymère thermoplastique (B) qui est incompatible de façon telle qu'après refroidissement et mise à plat de la bulle, on récupère séparément le film comprenant la couche de polymère fluoré et/ou la couche de polymère (A) et le film (ou les films) de polymère (B), tel que par enroulement distinct des films séparés. Le polymère thermoplastique incompatible (B) ne doit avoir aucune affinité, et en particulier aucune affinité d'adhérence, avec le polymère fluoré et avec le polymère (A).

Le polymère (B) doit être tel qu'une fois coextrudé avec le polymère fluoré et/ou le polymère (A), son film puisse être séparé sans effort du polymère fluoré et/ou du polymère (A). Ce polymère (B) servant de support pendant l'extrusion et soufflage doit bien entendu posséder une tenue
5 d'extrudat, c'est-à-dire une résistance à chaud de la matière fondue, suffisante pour supporter les contraintes de l'extrusion et soufflage ainsi que le polymère fluoré et/ou le polymère (A). Pour cela, il est recommandé que le polymère (B) possède une viscosité à l'état fondu relativement élevée, de l'ordre de 10^3 à 10^4 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} ainsi qu'une bonne résistance au
10 cisaillement et à la traction. Parmi les polymères susceptibles d'être utilisés, on peut citer à titre d'exemples les polyéthylènes, le polystyrène choc et le polychlorure de vinyle plastifié. Parmi les polyéthylènes, on préfère le polyéthylène basse densité (LDPE).

Les épaisseurs relatives des matières extrudées au niveau de l'extrudat
15 sont ajustées d'une part en fonction de l'épaisseur finale souhaitée pour le polymère fluoré et/ou le polymère (A) et, d'autre part, en fonction de la tenue de la bulle pour le polymère (B). D'une manière générale, l'épaisseur de la couche (ou de la somme des épaisseurs des deux couches) du film de polymère (B) non compatible est de 0,3 à 2 fois, et de préférence 0,5 à 1 fois, la somme des épaisseurs de la (ou des)
20 couche(s) éventuelle(s) de polymère fluoré et de la (ou des) couche(s) éventuelle(s) de polymère (A). En outre, si on ne souhaite pas conserver le film support de polymère (B) thermoplastique, il est possible de le recycler dans le système pour former un nouveau film support.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

25 La Demanderesse a réalisé les films décrits dans le tableau 1 sur une machine Kiefel équipée de trois extrudeuses dont les caractéristiques sont données dans le

5 tableau 2. Ces films ont été extrudés à travers une filière annulaire de technologie mandrin spiralé. On insuffle dans le système une pression d'air de façon à former une gaine de diamètre variable. L'intensité de cette pression d'air est caractérisée par le taux de gonflage dont la définition est le diamètre de la gaine divisé par le diamètre de la filière. Le tableau 1 précise la valeur de ce taux pour chaque exemple. Le polyéthylène est extrudé à 200°C et les polymères constituant les films sont extrudés à une température variant de 220°C à 240°C. Ces films sont formés des constituants de base suivants:

10 - Polymère TC1 constitué de 80% en masse de KYNAR 720 (PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5 kg) et de 20% en masse d'OROGLAS* V 825 T (PMMA de la société ATOGLAS) de MVI 2.5 cm³/10 min (230°C, 3,8kg).

15 - Polymère TC3 constitué de 50% en masse de KYNAR 720 (PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10. min (230°C , 5kg), de 20% en masse d'OROGLAS BS8 (PMMA de la société ATOGLAS) de MVI 4.5 cm³/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12% et de 30% de dioxyde de titane.

20 - Polymère TC4 constitué de 60% de KYNAR 720 (PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5kg), de 15% en masse d'OROGLAS V 825 T (PMMA de la société ATOGLAS) de MVI 2.5 cm³/10 min (230°C, 3,8kg), de 10% en masse d'OROGLAS BS8 (PMMA de la société ATOGLAS) de

25 * Marque de commerce

MVI 4.5 cm³/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12% et de 15% de dioxyde de titane.

- Polymère TC5 constitué de 53% de KYNAR 720 (PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5kg), de 9% en masse d'OROGLAS V 825 T (PMMA de la société ATOGLAS) de MFI (Melt Flow Index en masse à l'état fondu) 2.5 cm³/10 min (230°C, 3,8kg), de 15,2% en masse d'OROGLAS BS8 (PMMA de la société ATOGLAS) de MVI 4.5 cm³/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12% et
5
10 dé 22,8% de dioxyde de titane.

- Polymère L2 constitué de 25% de KYNAR 720 (PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm³/10 min (230°C, 5kg), de 47% en masse d'OROGLAS V 825 T (PMMA de la société ATOGLAS) de MVI 2.5 cm³/10 min (230°C, 3,8kg),
15 de 28% d'un DURASTRENGTH* D320 d'ATOFINA dit cœur écorce (core shell) acrylique de taille environ 80 nm et d'un absorbeur ultraviolet présentant une masse moléculaire élevée de la famille des benzotriazoles.

- Polymère LACQTENE* 1003FE23, polyéthylène basse densité de la société ATOFINA de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en masse à l'état fondu)
20 de 0,5 cm³/10 min (190°C, 2.16 kg) et de densité 0,923.

* Marque de commerce

Tableau 1

ex	Polymère dans l'extrudeuse 1 (épaisseur)	Polymère dans l'extrudeuse 2 (épaisseur)	Polymère dans l'extrudeuse 3 (épaisseur)	Entrefer filière Diamètre filière (mm)	Taux de gonflage	Qualité du film
ex. 1	TC1 (20µm)	L2 (30 µm)	LACQTENE 1003FE23 (15 µm)	1.2 225	1.98	Bulle stable
ex. 2	TC3 (10µm)	L2 (20µm)	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	0.8 225	1.7	Bulle stable
ex. 3 (comp)	TC3 (10µm)	L2 (10µm)	L2 (10µm)	0.8 225	1.7	Bulle instable
ex. 4	TC4 (15µm)	L2 (15 µm)	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	0.8 225	1.7	Bulle stable
ex. 5 (comp)	TC4 (15µm)	L2 (10 µm)	L2 (5µm)	0.8 225	1.7	Bulle instable
ex. 6	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	TC5 (25µm)	1.2 150	2.5	Bulle stable
ex.7 (comp)	TC5 (8µm)	TC5 (8µm)	TC5 (9µm)	1.2 150	2.5	Instable
ex.8	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	LACQTENE 1003FE23 (25 µm)	TC5 (50µm)	1.2 150	2.5	Bulle stable
ex. 9 (comp)	TC5 (17µm)	TC5 (17µm)	TC5 (16µm)	1.2 150	2.5	Instable

Tableau 2

	Diamètre de vis en mm	Longueur/Diamètre
Extrudeuse 1	60	29
Extrudeuse 2	50	25
Extrudeuse 3	50	29

Les modes de réalisation de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Procédé de fabrication d'un film comprenant au moins une couche d'un polymère, par coextrusion soufflage de gaine, caractérisé en ce que:

- on coextrude:

- a) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique et au moins une couche d'un polymère (A),

- b) soit au moins une couche d'un polymère fluoré thermoplastique contenant des charges et éventuellement au moins une autre couche de polymère fluoré,

- c) soit au moins une couche d'un polymère (A),

les couches extrudées en (a), (b) ou (c) adhérant entre elles,

- d) une couche d'un autre polymère thermoplastique (B) de sorte qu'il forme une couche adjacente à l'ensemble des couches extrudées en (a), (b) ou (c), le polymère thermoplastique (B) étant incompatible avec le polymère fluoré et le polymère (A) et possédant une tenue d'extrudat suffisante pour supporter les couches de polymère fluoré et/ou de polymère (A),

de façon à obtenir un coextrudat;

- on refroidit le coextrudat; et

- par séparation de la couche de polymère thermoplastique (B), on récupère au moins un film comprenant au moins une couche de polymère fluoré thermoplastique et/ou de polymère (A).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on coextrude une autre couche de polymère thermoplastique (B) adjacente à

l'ensemble des couches extrudées en (a), (b) ou (c) du côté opposé à la couche extrudée en (d).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère fluoré est le poly(fluorure de vinylidène) homopolymère.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère (A) est un polymère acrylique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche de polymère (A) comprend en outre un polymère fluoré.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de polymère (A) comprend en outre un modifiant choc acrylique.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la couche de polymère (A) comprend en outre des charges.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche de polymère (A) comprend, pour un total de 100% en poids:

40 à 90 % en poids de polymère (A), et

0 à 35 % en poids d'un polymère fluoré,

le complément à 100 % en poids étant constitué du modifiant choc acrylique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche de polymère fluoré comprend en outre un polymère identique au polymère (A).

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche de polymère fluoré comprend en outre des charges.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la couche de polymère fluoré comprend, pour un total de 100% en poids:

- 50 à 100 % en poids de polymère fluoré, et

- 0 à 40 % en poids d'un polymère (A),

le complément à 100 % en poids étant constitué de charges.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 11, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère (A) a une épaisseur comprise entre 3 et 60 μm .

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère (A) est comprise entre 8 et 40 μm .

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère (A) est comprise entre 10 et 35 μm .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la couche de polymère fluoré a une épaisseur comprise entre 5 et 60 μm .

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère fluoré est comprise entre 8 et 25 μm .

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère fluoré est comprise entre 10 et 20 μm .

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique (B) est le polyéthylène.

19. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de polymère thermoplastique (B) a une épaisseur de 0,3 à 2 fois la somme des épaisseurs de la couche éventuelle de polymère fluoré et de la couche de polymère (A).

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de polymère thermoplastique (B) est de 0,5 à 1 fois la somme des épaisseurs de la couche éventuelle de polymère fluoré et de la couche de polymère (A).

21. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les deux couches de polymère thermoplastique (B) ont une épaisseur totale de 0,3 à 2 fois la somme des épaisseurs de la couche de polymère fluoré et de la couche de polymère (A).

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la somme des épaisseurs des deux couches de polymère thermoplastique (B) est de 0,5 à 1 fois la somme des épaisseurs de la couche de polymère fluoré et de la couche de polymère (A).