

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 529 506

②1 N° d'enregistrement national :

82 11465

⑤1 Int Cl³ : B 29 D 7/00, 7/22, 7/24; C 08 J 5/18, 7/08;
C 08 L 67/02; G 11 B 5/62, 5/74, 5/84.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 juin 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 6 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC FILMS. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Marie-Odile Jacquier et Jacques Barbey.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Madeleine-France Fabre.

⑤4 Film de polyester biaxialement orienté, son procédé de préparation et son application comme support de bande magnétique.

⑤7 Film de polyester biaxialement orienté présentant une viscosité intrinsèque de 0,6-0,75 dl/g, un coefficient d'orientation cristalline supérieur à 0,78, un module longitudinal d'au moins 800 kg/mm² et une stabilité dimensionnelle transversale de 0-0,5 % de retrait à 105 °C et de 1,5-2,5 % de retrait à 150 °C.

Le film est obtenu par préchauffage d'un film polyester, étirage transversal suivi d'un traitement thermique, étirage longitudinal, thermofixation du film biétiré puis relaxation.

Le film peut être utilisé comme support pour bande magnétique.

FILM DE POLYESTER BIAXIALEMENT ORIENTE,
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON APPLICATION COMME SUPPORT
DE BANDE MAGNETIQUE

La présente invention a pour objet un film de polyester biaxialement orienté, présentant des propriétés mécaniques et thermiques améliorées, son procédé de préparation et son application comme support de bande magnétique.

La Demanderesse a trouvé un nouveau film de polytéréphtalate, d'éthylène glycol chargé de particules de type usuel (résidus catalytiques, kaolinite, carbonate de calcium etc...), film chargé ci-après appelé "film polyester", biaxialement orienté, présentant un coefficient d'orientation cristalline particulièrement élevé, ce qui lui confère de très bonnes propriétés mécaniques et de stabilité thermique.

Selon l'invention, le film polyester biaxialement orienté de viscosité intrinsèque comprise entre 0,6 et 0,75 dl/g est caractérisé en ce qu'il présente :

- un coefficient d'orientation cristalline supérieur à 0,78
- un module longitudinal d'au moins 800 kg/mm²
- une stabilité dimensionnelle transversale allant de 0 à 0,5% de retrait à 105°C et allant de 1,5 à 2,5 % de retrait à 150°C.

La détermination du coefficient d'orientation cristalline est réalisée par mesure de la répartition d'intensité diffractée du vecteur réciproque 1 05 dans le plan du film (le vecteur réciproque 1 05 de la maille cristalline de polyester est choisi comme axe de référence, car il est sensiblement parallèle à la direction des chaînes).

Le coefficient d'orientation cristalline C est égal à
$$\frac{[C+] + [C-]}{2}$$
C+ et C- étant définis comme suit :

$$C+ = \frac{\int_{\Phi_0}^{\Phi_1} I \cos^2 \Phi \, d\Phi}{\int_{\Phi_0}^{\Phi_1} I \, d\Phi} \qquad C- = \frac{\int_{\Phi_0}^{\Phi_2} I \cos^2 \Phi \, d\Phi}{\int_{\Phi_0}^{\Phi_2} I \, d\Phi}$$

- où
- I est l'intensité diffractée, relative au vecteur réciproque $\bar{1} 05$, à l'angle de diffraction $2 \theta' = 43^\circ \pm 0,5$ dans le cas du rayonnement $K\alpha$ du cuivre, diminuée de l'intensité du fond continu interpolée à la même valeur angulaire entre les valeurs d'intensités minimales mesurées respectivement aux angles de diffraction $2 \theta' = 35^\circ$ et $2 \theta' = 51^\circ$;
 - Φ représente l'angle de diffraction azimutal. relatif au vecteur réciproque $\bar{1} 05$ repéré par rapport à la direction longitudinale dans le plan du film ;
 - Φ_0 représente l'angle de diffraction relatif au vecteur réciproque $\bar{1} 05$ correspondant au maximum d'intensité diffractée ;
 - $\Phi_1 = \Phi_0 + 90^\circ$ et $\Phi_2 = \Phi_0 - 90^\circ$

Une orientation cristalline parfaite dans le plan du film correspond à un coefficient d'orientation $\frac{[C+] + [C-]}{2} = 1$

Une différence entre les valeurs $C+$ et $C-$ est le reflet d'une certaine anisotropie transversale des étirages ; une désorientation totale dans le plan du film correspond à

$$\frac{[C+] + [C-]}{2} = 0,5$$

Le film faisant l'objet de l'invention présente un coefficient d'orientation cristalline supérieur à 0,78 et généralement de l'ordre de 0,80 à 0,85, ce qui est particulièrement élevé par rapport aux films antérieurs qui présentent généralement un coefficient d'orientation cristalline compris entre 0,65 et 0,75.

Cette amélioration du coefficient d'orientation cristalline se traduit par une amélioration du module du film dans la direction longitudinale et de la stabilité dimensionnelle transversale.

Les mesures de module longitudinal sont effectuées selon la norme ASTM D 882.

Le film faisant l'objet de l'invention présente un module pouvant aller jusqu'à 1100 kg/mm² ou plus.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation du film de polyester biaxialement étiré ci-dessus décrit.

Ledit procédé consiste à étirer transversalement après préchauffage un film de polyester de viscosité intrinsèque comprise entre 0,6 et 0,75 dl/g, et de préférence voisine de 0,64 dl/g, jusqu'à un taux d'étirage transversal d'au moins 3, puis longitudinalement jusqu'à un taux d'étirage longitudinal compris entre 3,7 et 5, à thermofixer le film biétiré et à soumettre le film thermofixé à une opération de relaxation thermique jusqu'à un taux de relaxation pouvant aller jusqu'à 10 %, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'opération d'étirage transversal est suivie d'un traitement thermique du film étiré transversalement, à une température comprise entre la température de transition vitreuse du polyester et 15°C au-dessus de la température de transition vitreuse.

Les opérations de préchauffage et d'étirage transversal peuvent être réalisées à une température comprise entre 80 et 110°C dans un ou des fours munis d'un dispositif maintenant le

film sous tension à l'aide de pinces. Lors de l'opération d'étirage transversal les pinces se déplacent de façon telle que la distance entre les pinces comptée perpendiculairement à la direction du déplacement longitudinal croît selon ce déplacement.

L'opération d'étirage transversal est réalisée de préférence à une température de 15 à 25°C supérieure à la température de transition vitreuse, soit de 85 à 95°C, et tout particulièrement de 15 à 20°C supérieure à la température de transition vitreuse, soit de 85 à 90°C, jusqu'à un taux d'étirage transversal allant de 3,3 à 3,5.

L'opération de préchauffage avant étirage transversal est de préférence réalisée à une température de 5 à 25°C supérieure à celle de l'étirage transversal (par exemple de 95 à 110°C) et tout particulièrement à une température de 8 à 20°C supérieure à la température d'étirage transversal (par exemple entre 98 et 105°C).

L'opération de traitement thermique du film transversalement étiré peut être favorablement réalisée dans un four muni d'un dispositif maintenant le film sous tension à l'aide de pinces, à une température de 70 à 85°C.

Le film préchauffé, étiré transversalement et traité thermiquement est ensuite refroidi d'une manière connue sous tension entre pinces à une température inférieure à la température de transition vitreuse du polyester puis est étiré longitudinalement.

L'opération d'étirage longitudinal est réalisée d'une manière connue à une température comprise entre 80 et 120°C par passage du film étiré transversalement sur un groupe de rouleaux lents puis sur un groupe de rouleaux rapides de manière à obtenir un taux d'étirage longitudinal de préférence compris entre 4 et 5.

Le film biétiré est alors thermofixé d'une manière connue dans un four sous tension à une température croissant de 150 à 250°C.

Le film est ensuite soumis d'une manière connue à une opération de relaxation thermique transversale ou longitudinale jusqu'à un taux préférentiel de relaxation pouvant aller jusqu'à 2 % et tout particulièrement jusqu'à 1,5 %.

Le film faisant l'objet de l'invention convient en particulier comme support pour bande magnétique, "audio" ou "vidéo" par exemple.

L'exemple suivant est donné à titre indicatif et ne peut être considéré comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemple

Un polyester de viscosité intrinsèque mesurée dans l'o-chlorophénol égale à 0,64 dl/g, est extrudé à 280°C dans une filière plate puis trempé sur un rouleau refroidi à 40°C.

Le film obtenu est soumis aux traitements suivants :

- préchauffage dans un four à une température de 103°C
- étirage transversal dans une rame à 88°C au taux de 3,3
- traitement thermique dans un four sous tension à 80°C
- refroidissement sous tension à 60°C.

Le film étiré transversalement puis refroidi est ensuite préchauffé par passage sur des rouleaux lents à une température allant de 80 à 90°C puis étiré longitudinalement au taux de 4,5 par passage sur des rouleaux rapides à environ 100-105°C.

Le film biétiré est ensuite thermofixé dans un four sous tension à une température croissant de 150 à 220°C, puis relaxé transversalement à un taux de retrait de 1,5 % à une température décroissant de 180 à 100°C.

Le film ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- viscosité intrinsèque : 0,64 dl/g
- module longitudinal : 830 kg/mm²
- stabilité dimensionnelle : retrait de 0,2 % à 105°C et de 2 % à 150°C.
- orientation cristalline : $\frac{[C+] + [C-]}{2} = 0,80$

REVENDICATIONS

1) Film de polyester biaxialement orienté de viscosité intrinsèque comprise entre 0,6 et 0,75 dl/g caractérisé en ce qu'il présente :

- un coefficient d'orientation cristalline supérieur à 0,78
- un module longitudinal d'au moins 800 kg/mm²
- une stabilité dimensionnelle transversale allant de 0 à 0,5%

de retrait à 105°C et allant de 1,5 à 2,5 % de retrait à 150°C.

2) Procédé de préparation du film faisant l'objet de la revendication 1, consistant à étirer transversalement après préchauffage un film de polyester de viscosité intrinsèque comprise entre 0,6 et 0,75 dl/g jusqu'à un taux d'étirage transversal d'au moins 3, puis longitudinalement jusqu'à un taux d'étirage longitudinal compris entre 3,7 et 5, à thermofixer le film biétiré et à soumettre le film thermofixé à une opération de relaxation thermique jusqu'à un taux de relaxation pouvant aller jusqu'à 10 %, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'opération d'étirage transversal est suivie d'un traitement thermique du film étiré transversalement, à une température comprise entre la température de transition vitreuse du polytéréphtalate d'éthylène glycol et 15°C au-dessus de la température de transition vitreuse.

3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'opération d'étirage transversal est réalisée à une température de 15 à 25°C supérieure à la température de transition vitreuse du polytéréphtalate d'éthylène glycol.

4) Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'opération d'étirage transversal est réalisée à une température de 15 à 20°C supérieure à la température de transition vitreuse du polytéréphtalate d'éthylène glycol.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que l'opération d'étirage transversal est précédée d'une opération de préchauffage réalisée à une température de 5 à 25°C supérieure à celle de l'étirage transversal.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'opération de préchauffage est réalisée à une température de 8 à 20°C supérieure à celle de l'étirage transversal.

7) Application du film faisant l'objet de la revendication 1 comme support pour bande magnétique.