

OEB

Brevet N° **83187**
 du 5 mars 1981
 Titre délivré : _____

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

88m
J. 9. 82

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: P C U K Produits Chimiques Uguine Kuhlmann, (1)
 Tour Manhattan - La Défense 2, 5 & 6, Place de l'Iris, à
 92400 COURBEVOIE, France, représentée par Monsieur Jacques (2)
 de Muiser, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce cinq mars 1900 quatre-vingt-un (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
"Procédé de fabrication d'un composite polyfluorure de
vinylidène et polymère non compatible par coextrusion-mou-
lage".

- 2. la délégation de pouvoir, datée de PARIS le 12 janvier 1981
 - 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
 - 4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
 - 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
- le 5 mars 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 Albert STRASSEL, 30, rue Pasteur, à 69600 OULLINS, France (5)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) France
 le 7 mars 1980 (No. 80 05151) (8)

au nom de la déposante (9)
 domicile
 élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
 35, blé. Royal (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

5 mars 1981

à 15 heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p.

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du modèle/d'utilité /

En FRANCE

Du 7 mars 1980



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: P C U K Produits Chimiques UGINE Kuhlmann

pour: "Procédé de fabrication d'un composite polyfluorure de vinylidène et polymère non compatible par coextrusion-moulage".



La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un composite polyfluorure de vinylidène et polymère non compatible permettant de protéger une pièce moulée par un revêtement de polyfluorure de vinylidène.

5 Les polymères moulés soit sous presse soit par injection présentent rarement l'ensemble des propriétés que l'on souhaiterait rencontrer, en particulier une bonne tenue au vieillissement atmosphérique. Habituellement au cours du temps les polymères qu'ils soient thermoplastiques ou thermo-
10 durcissables voient leur pigmentation et leurs propriétés mécaniques altérées par l'action entre autres des ultraviolets et des agents corrosifs atmosphériques.

Par ailleurs, le polyfluorure de vinylidène (PVF₂) est connu pour ses propriétés, particulières aux résines
15 fluorées, de résistance aux ultraviolets et aux agents chimiques corrosifs. Aussi est-il, depuis longtemps, paru intéressant d'utiliser ces propriétés des résines fluorées pour la protection des autres polymères. La réalisation de cette idée n'a cependant jamais pu être mise en pratique sur
20 les polymères moulés non compatibles avec le PVF₂ du fait d'une autre propriété de ce dernier qui dans le cas présent est un inconvénient : la non adhérence aux polymères non compatibles.

Il a été envisagé de protéger les pièces après mou-
25 lage par collage d'une feuille de PVF₂. Outre le fait que cette technique nécessite une manipulation complexe, le résultat obtenu n'est qu'imparfait et présente les inconvénients propres aux collages qui se traduisent dans le temps par des décollements.

30 Le procédé selon l'invention présente l'avantage non seulement de supprimer les colles, d'où accessoirement l'élimination de manipulation de solvants plus ou moins toxiques, mais encore d'obtenir un composite homogène et

unitaire dans sa structure évitant toute possibilité de décollement futur.

Le procédé consiste à mouler soit sous presse, soit par injection, le polymère non compatible avec le PVF_2 sur la face d'une feuille de PVF_2 revêtue d'un polyméthacrylate d'alcoyle, ce revêtement ayant été préalablement obtenu par coextrusion du PVF_2 et d'un polyméthacrylate d'alcoyle.

Cette technique outre les avantages déjà cités permet d'éviter toute manipulation ultérieure de la pièce moulée, un aspect extérieur de la pièce sans aucun défaut et surtout permet d'obtenir un matériau unitaire et homogène que l'on peut assimiler à un alliage au niveau des trois composants, tel qu'on peut se le représenter après par exemple un mélange à l'état fondu des composants, alors que par collage on obtient un matériau hétérogène constitué d'une juxtaposition PVF_2 -polymère avec une interface constituée par l'agent de collage.

Préalablement au moulage, on prépare par coextrusion une feuille de PVF_2 revêtue sur une de ses faces d'un film de polyméthacrylate d'alcoyle. De façon générale, on connaît trois façons de procéder à la coextrusion des thermoplastiques à partir de deux extrudeuses conventionnelles.

Le premier procédé consiste à extruder séparément les polymères et à les réunir en sortie de filière. Le deuxième procédé consiste à alimenter une filière unique à deux canaux au moyen de deux extrudeuses. Les flux de polymère se rejoignent au niveau des lèvres de la filière donc sensiblement juste avant la sortie de celle-ci. Le troisième procédé consiste à alimenter un répartiteur de flux au moyen de deux extrudeuses. Dans ce répartiteur les polymères se réunissent en un flux unique qui alimente la filière. Selon ces procédés les débits respectifs des extrudeuses permet-

tent habituellement de régler les épaisseurs relatives des polymères extrudés.

Bien que tous les PVF₂ donnent des résultats plus ou moins satisfaisants, les meilleurs résultats sont obtenus avec un PVF₂ se trouvant dans une gamme de viscosité apparente à 200°C telle qu'il présente au moins pour deux gradients de vitesse du tableau ci-après des viscosités apparentes respectivement incluses entre les deux viscosités apparentes extrêmes indiquées.

10	Gradient de vitesse sec ⁻¹	Valeurs des viscosités apparentes en poises	
		minimum	maximum
15	3,54	30 10 ³	200 10 ³
	11,81	18 10 ³	93 10 ³
	35,4	11 10 ³	47 10 ³
	118	6,5 10 ³	21 10 ³
	354	3,9 10 ³	10 10 ³
	1 181	2,3 10 ³	4,5 10 ³

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

25 Sont également assimilables au PVF₂ les copolymères contenant au moins 70 % en poids de PVF₂, ou encore les mélanges de PVF₂ avec d'autres polymères tels que par exemple les polyméthacrylates d'alcoyle.

30 Bien que l'épaisseur de la couche de PVF₂ soit de façon générale sans importance, il est préférable pour des raisons économiques de réaliser un matériau dont l'épaisseur

de la couche de PVF₂ est comprise entre 10 microns et quelques dixièmes de millimètres.

Le polyméthacrylate d'alcoyle est de préférence un polyméthacrylate de méthyle ou PMMA dont la viscosité à l'état fondu peut être choisie dans la gamme des viscosités des PMMA du commerce, l'homme de l'art connaissant le moyen éventuel d'amener la viscosité à la viscosité voulue par mélange par exemple avec de petites quantités de charges ou d'un autre polymère, à condition toutefois de conserver au moins 75 % en poids de polyméthacrylate d'alcoyle. D'excellents résultats sont obtenus avec des viscosités de polyméthacrylate de méthyle comprises entre les limites indiquées pour un gradient de vitesse donnée ci-après et mesurées à 200°C. Ces valeurs ne sont toutefois pas limitatives, en raison de la possibilité dont dispose l'homme de l'art de modifier les viscosités en fonction de la température d'extrusion.

20	Gradient de vitesse sec ⁻¹	Valeur des viscosités apparentes en poises	
		minimum	maximum
25	3,54	100 x 10 ³	500 x 10 ³
	11,81	50 x 10 ³	280 x 10 ³
	35,4	25 x 10 ³	150 x 10 ³
	118	13 x 10 ³	80 x 10 ³
	354	7 x 10 ³	50 x 10 ³
	1 181	3,5 x 10 ³	30 x 10 ³

Conviennent non seulement les homopolymères, mais encore les mélanges de polymères ou les copolymères dans la mesure où le produit contient au moins 30 % en poids de polyméthacrylate d'alcoyle. Le polyméthacrylate d'alcoyle

peut favorablement être associé aux thermoplastiques fluorés, aux polymères vinyliques chlorés, aux polymères styréniques, au polycarbonate, aux polyuréthanes, au copolymère styrène-acrylonitrile-élastomère acrylique greffé, au copolymère
5 acrylonitrile-butadiène-styrène, aux esters polyacryliques tels que le polyacrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle ou aux copolymères de ces esters acryliques avec par exemple des dérivés vinyliques ou aux copolymères de méthacrylate d'alcoyle avec par exemple le chlorure de vinyle, l'acétate
10 de vinyle, l'acrylate de méthyle, le styrène, l'isobutylène, l'acide acrylique, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

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

L'appareillage utile à la réalisation de la feuille de PVF₂ revêtue de polyméthacrylate d'alcoyle est constitué
20 d'extrudeuses, de filière et de préférence d'un répartiteur de flux classiques et couramment employés dans la technique de coextrusion des thermoplastiques. L'épaisseur de chaque couche est réglée par le débit de chacune des extrudeuses.

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

Afin que la cohésion finale entre les deux poly-
30 mères soit bien assurée, il est recommandé de procéder à la coextrusion de ces polymères de façon telle que les matières sortant des extrudeuses soient réunies au plus tard au niveau des lèvres de la filière. Dans certains cas, la cohésion

obtenue peut laisser à désirer, c'est pourquoi, il est préférable que les flux de PVF₂ et du polyméthacrylate d'alcoyle en sortie d'extrudeuse cheminent ensemble et en contact sur une certaine longueur avant d'atteindre les lèvres de la
5 filière. Dans ce dernier cas, à la place d'une filière à deux canaux, on interpose un répartiteur de flux entre la sortie des extrudeuses et une filière à canal unique.

La feuille de PVF₂ revêtue par coextrusion de polyméthacrylate d'alcoyle d'épaisseur totale habituellement
10 inférieure à 800 microns est ajustée dans le moule, la face non revêtue en contact avec les parois du moule. La température du moule est habituellement maintenue à une température comprise entre 20 et 160°C. On effectue ensuite, dans les conditions et au moyen de l'appareillage habituels, le mou-
15 lage sous pression ou par injection du polymère non compatible compact ou allégé avec le PVF₂. En général on injecte les polymères thermoplastiques ou les compositions thermodurcissables après fermeture du moule. On peut également couler des compositions thermoplastiques ou thermodurcissables sur le film avant fermeture du moule et mise sous pres-
20 sion. La température dans le moule est telle qu'elle permet une liaison étroite par soudure entre le polymère non compatible avec le PVF₂ et le polyméthacrylate d'alcoyle de la feuille qui ultérieurement servira de couche protectrice du
25 produit final.

Le procédé selon l'invention s'applique avec de bons résultats aux polymères thermoplastiques et thermodurcissables non compatibles avec le PVF₂ comme par exemple aux polymères vinyliques chlorés comme le polychlorure de vinyle
30 ou de vinylidène, aux polymères et copolymères styréniques comme le polystyrène, le polystyrène-choc, le copolymère styrène-acrylonitrile-élastomère acrylique greffé, le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène, au polycarbonate, aux polyuréthanes, aux polyoléfines telles que le polyéthylène ou le polypropylène, aux élastomères injectables, aux
35

résines polyesters, époxydes, phénoliques ainsi qu'aux caoutchoucs vulcanisables.

Une telle technique est particulièrement adaptée à la fabrication d'éléments de carrosserie d'automobile, de
5 pièces moulées pour l'aéronautique ou le bâtiment et d'une façon générale de toute pièce moulée devant essentiellement résister aux intempéries ou à la corrosion.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1.

10 On dispose de deux extrudeuses (SMTP-KAUFMAN). La première de diamètre 50 mm sert à extruder le polyfluorure de vinylidène (Foraflon 1000 HD), la seconde de diamètre 40 mm sert à extruder le polyméthacrylate de méthyle (KOX 125).

15 Ces deux extrudeuses alimentent un répartiteur de flux fixé lui-même à une filière plate ordinaire destinée à fabriquer des feuilles de 200 microns d'épaisseur suivie d'une calandre et d'un train de tirage classique.

20 Les températures de chauffe des extrudeuses s'étagent de 190 à 220°C pour le PVF_2 et de 180 à 200°C pour le polyméthacrylate.

Le répartiteur de flux et la filière sont à 210°C.

25 On règle le débit des extrudeuses de telle sorte que l'on obtienne un film de 150 microns d'épaisseur de PVF_2 et 50 microns d'épaisseur de polyméthacrylate. On obtient une feuille parfaitement homogène.

On place cette feuille, la face PVF_2 contre les parois, dans le moule chauffé à 130°C d'une presse à injec-

ter les polymères thermoplastiques. Après fermeture du moule, on injecte à 280°C sous une pression de 1 N/mm² un polycarbonate (Markrolon 26-03). Après 3 minutes on démoule une pièce en polycarbonate revêtue d'un film adhérent protecteur de PVF₂.

EXEMPLE 2.

On place une feuille de PVF₂ revêtue de polyméthacrylate de méthyle, préparée dans les conditions de l'exemple 1, la face PVF₂ contre les parois, dans un moule métallique horizontal chauffé à 140°C. On place ensuite sur le film un préimprégné polyester de formule en parties en poids:

- Maléophtalate de propylène glycol à 60 % dans le styrène (Ugikapon 120 SI).....	100
- Carbonate de calcium (Millicarb).....	100
15 - Stéarate de zinc.....	4
- Perbenzoate de butyle tertiaire (Trigonox C).....	2
- Magnésie.....	1
- Fibres de verre de longueur 25 mm.....	65

On ferme le moule au moyen d'une presse et on maintient une pression de 90 kg/cm² pendant 3 minutes.

On démoule une pièce en préimprégné polyester protégée en surface par un film lisse et brillant de PVF₂.

EXEMPLE 3.

On utilise les deux extrudeuses et le répartiteur de flux de l'exemple 1 mais on fixe le répartiteur à une filière ordinaire permettant de fabriquer une gaine par extrusion-soufflage, on conserve les températures de l'exemple 1. Dans la première extrudeuse on met le polyfluorure de vinylidène (Foraflon 1000 HD) et dans la seconde le mélange suivant en parties en poids :

- de polyméthacrylate de méthyle (Réсарite KOX 125).... 30
- d'un caoutchouc acrylique (Acryloïd KM 323B)..... 40
- de copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène
(UGIKRAL SF 10436 de PCUK)..... 25
- 5 - d'un mélange 1/1 en poids ZnO/ZnS (oxyde de
zinc et sulfure de zinc)..... 5

On obtient une gaine que l'on découpe et enroule sous forme de film. Son épaisseur totale est de 150 μ dont 100 μ de PVF₂ et 50 μ du mélange ci-dessus.

- 10 On place ce film, en le maintenant à l'aide d'un papier adhésif, entre les deux parties ouvertes d'un moule vertical d'une presse à injecter un thermoplastique. La face non traitée du PVF₂ est au contact du moule.

- 15 Le moule est à 110°C. On ferme le moule, puis on injecte un acrylonitrile-butadiène-styrène (UGIKRAL RA). La vis d'injection ainsi que la buse sont chauffés entre 250°C et 270°C. La machine à injecter est une presse Billion de 140 tonnes. On maintient une pression de 1 N/mm² pendant 2 minutes et démoule la pièce revêtue sur une face d'un film
20 adhérent de PVF₂.

EXEMPLE 4.

- 25 On utilise le film de l'exemple 3, on le place face non traitée au contact du moule, sur la partie horizontale d'un moule ouvert à 80°C. On coule une composition d'époxyde fraîchement préparée sur le film, on ferme rapidement le moule et on le place entre les deux plateaux chauffés à 80°C d'une presse. Après 8 minutes sous une pression de 80 kg/cm², on démoule une pièce en époxyde revêtue de PVF₂ sur une face.

- 30 L'opération est répétée en plaçant, après coulée de l'époxyde sur la face traitée du premier film, un deuxième

film identique face traitée sur la composition d'époxyde. On obtient ainsi une pièce traitée sur ses deux faces.

EXEMPLE 5.

Un film identique à celui de l'exemple 3 est mis
5 face PVF₂ contre le fond d'un moule métallique horizontal
chauffé à 130°C. On coule par dessus la composition de poly-
ester suivante en parties en poids :

- Maléophtalate de propylèneglycol à 64 % dans
le styrène (UGIKAPON 77348)..... 100
- 10 - Carbonate de calcium (OMYA BLR 2)..... 50
- Agent de démoulage (ORTHOLEUM 162)..... 0,4
- Perbenzoate de butyle (TRIGONOX X 215)..... 1

On ferme le moule et maintient la pression de 8 kg/
cm² à l'aide d'une presse à plateaux pendant 4 minutes. On
15 démoule une pièce en polyester revêtue d'un film de PVF₂
adhérent.

h

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

1. Procédé de fabrication d'un composite polyfluorure de vinylidène et polymère non compatible avec ce dernier par moulage sous presse ou par moulage par injection caractérisé en ce que le polymère est moulé sur la face d'une feuille de polyfluorure de vinylidène revêtue d'un polyméthacrylate d'alcoyle, le revêtement ayant été préalablement obtenu par coextrusion du polyfluorure de vinylidène et d'un polyméthacrylate d'alcoyle.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polyfluorure de vinylidène coextrudé se trouve dans une gamme de viscosité apparente à 200°C telle qu'il présente au moins pour deux gradients de vitesse du tableau ci-après des viscosités apparentes respectivement incluses entre les deux
- 15 viscosités apparentes extrêmes indiquées,

	Gradient de vitesse sec ⁻¹	Valeurs des viscosités apparentes en poises	
		minimum	maximum
20	3,54	30 10 ³	200 10 ³
	11,81	18 10 ³	93 10 ³
	35,4	11 10 ³	47 10 ³
	118	6,5 10 ³	21 10 ³
	354	3,9 10 ³	10 10 ³
25	1 181	2,3 10 ³	4,5 10 ³

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que le polyméthacrylate d'alcoyle est le polyméthacrylate de méthyle.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que

le polyméthacrylate de méthyle possède une viscosité mesurée à 200°C comprise entre les limites indiquées, pour un gradient de vitesse donné, dans le tableau ci-après,

5	Gradient de vitesse sec ⁻¹	Valeur des viscosités apparentes en poises	
		minimum	maximum
10	3,54	100 x 10 ³	500 x 10 ³
	11,81	50 x 10 ³	280 x 10 ³
	35,4	25 x 10 ³	150 x 10 ³
	118	13 x 10 ³	80 x 10 ³
	354	7 x 10 ³	50 x 10 ³
	1 181	3,5 x 10 ³	30 x 10 ³

