

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 500 839**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 03353**

(54) Produit de résine de fluorure de vinylidène et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 F 14/22; B 29 D 7/02, 7/24; D 01 D 5/08;  
D 01 F 6/12; D 02 J 1/22.

(22) Date de dépôt..... 1<sup>er</sup> mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 2 mars 1981, n° 29740/1981 et 11 mars 1981, n° 33831/1981.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 3-9-1982.

(71) Déposant : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA, société de droit japonais,  
résidant au Japon.

(72) Invention de : Toshiya Mizuno.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malemont,  
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne un produit de résine de fluorure de vinylidène présentant un module d'Young élevé et son procédé de préparation.

Les filaments classiques en résine de fluorure de vinylidène présentent un module d'Young dont la valeur maximale est de  $250 \cdot 10^7$  à  $300 \cdot 10^7$  Pa (250 à 300 kg/mm<sup>2</sup>). Un film classique en résine de fluorure de vinylidène présente un module d'Young de  $100 \cdot 10^7$  à  $140 \cdot 10^7$  Pa (100 à 140 kg/mm<sup>2</sup>) quand il est sous forme d'un film non étiré et de  $180 \cdot 10^7$  à  $260 \cdot 10^7$  Pa (180 à 260 kg/mm<sup>2</sup>) quand il est sous forme d'un fil étiré

Un tel module d'Young n'est pas satisfaisant pour de nombreuses applications. Par exemple, quand on utilise de tels matériaux pour des lignes de pêche, la transmission est mauvaise, ce qui réduit le nombre de prises. Les filaments sont plus rigides que d'autres filaments et quand on les utilise comme fils dans les instruments électro-musicaux ou comme boyaux dans une raquette de tennis, le coefficient de répulsion est faible et il est impossible de réaliser dans des conditions satisfaisantes les caractéristiques recherchées.

Quand on utilise la résine de fluorure de vinylidène comme vitres pour les fenêtres ou pour un local d'ensoleillement en raison des propriétés de transmission de la lumière dans la région des longueurs d'onde de 2800 à 3300 Å, dans le cas des Rayons Dorno, les rayons ultra-violets qui sont arrêtés par un verre normal peuvent traverser ce matériau ce qui est un avantage sur le plan de la santé. Un film en résine de fluorure de vinylidène d'un type classique présente un faible module d'Young ce qui provoque une déformation ou un affaissement sous l'effet d'une légère pression et des précautions spéciales sont donc nécessaires lors de la manipulation.

D'autre part, la résine de fluorure de vinylidène présente une excellente résistance aux intempéries. Si l'on obtient une résine de fluorure de vinylidène possédant un module d'Young élevé, on peut s'attendre à une demande importante pour diverses applications en extérieur, par exemple pour les matériaux de construction industrielle et les matériaux de transport. En outre la résine de fluorure de vinylidène ne subit pas de détérioration notable de sa résistance dans l'eau. Si l'on obtient une résine de fluorure de vinylidène ayant un module d'Young élevé, on peut donc envisager des développements importants pour les structures marines.

La présente invention a pour objet un produit de résine de fluorure de vinylidène présentant un module d'Young élevé et un procédé de préparation d'un tel produit.

L'invention vise par ailleurs à fournir un tel produit de résine de fluorure de vinylidène possédant un faible allongement et une résistance élevée à la traction lors de l'application d'une tension importante, propriétés qui sont supérieures à celles d'une résine classique de fluorure de vinylidène

dont l'allongement final maximal est de 20 %.

On réalise les objectifs indiqués ainsi que d'autres au moyen d'un produit de résine de fluorure de vinylidène ayant un module d'Young de  $450 \cdot 10^7$  Pa ( $450 \text{kg/mm}^2$ ) ou plus ; d'un procédé de production d'un filament en résine de fluorure de

5 vinylidène, qui consiste à extruder à l'état fondu une résine de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 0,85 - 1,4 dl/g et une constante d'Huggins de 0,45 ou moins, à étirer cette résine pour l'orienter dans les conditions d'extrusion à l'état fondu de manière à établir un rapport d'éti-  
rage de

$$10 \quad \frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1$$

équation dans laquelle  $\eta_{app}$  représente la viscosité apparente à l'état fondu mesurée par extrusion à l'aide d'un appareil de mesure à l'état fondu à travers un ajutage présentant un diamètre de 1 mm et une épaisseur de 3 mm,  
15 alors que R représente le rapport d'étiage et à refroidir la résine extrudée ; ainsi que d'un procédé de production d'une résine de fluorure de vinylidène qui consiste à extruder à l'état fondu une résine de fluorure de vinylidène dont la viscosité inhérente est de 0,85 - 1,4 dl/g et dont la constante d'Huggins est égale ou inférieure à 0,45, à étirer cette résine  
20 avec un rapport d'étiage de 50 ou plus, à mettre en contact la résine avec un premier rouleau sans suppression notable de la tension, et à refroidir la résine étirée.

La figure unique du dessin est une coupe verticale d'un appareil utilisé dans le procédé faisant l'objet des exemples 1 à 6 ; la référence 1 désigne  
25 un échantillon ; la référence 2 désigne un appareil de chauffage ; la référence 3 désigne un ajutage ; 4, 4' et 4'' sont respectivement des rouleaux de gui-  
dage ; 5 est un rouleau de pincement ; et enfin 6 est un piston-plongeur.

Sachant qu'il est possible d'obtenir un module d'Young élevé pour des fibres en polyester ou en polypropylène réalisées en refroidissant rapidement  
30 le polymère fondu de manière à produire une cristallisation d'orientation sous une forte contrainte de cisaillement, on a étudié cette technique pour tenter d'obtenir des fibres de fluorure de polyvinylidène ayant un module d'Young élevé. On a ainsi constaté qu'on ne peut obtenir un module d'Young élevé que dans des conditions spéciales de traitement d'une fibre de fluorure  
35 de polyvinylidène, ces conditions n'étant pas les mêmes que celles pour les fibres de polyester et les fibres de polyoléfine. On a constaté que les conditions particulières exigées sont tributaires de la viscosité à l'état fondu et du degré de ramification.

On n'a pas réussi à obtenir un film ayant un module d'Young élevé avec

les mêmes perfectionnements que ceux concernant les filaments de fluorure de polyvinylidène et les polyesters ou les polyoléfines.

A ce niveau technologique, on a procédé à des études variées. On a ainsi trouvé qu'on ne peut obtenir le film désiré qu'en étirant une résine 5 fondue en une position légèrement décalée par rapport à la sortie de la filière après extrusion, ce dont il résulte un allongement important.

On va maintenant décrire l'invention en détail.

La résine de fluorure de vinylidène utilisée selon l'invention présente une viscosité inhérente de 0,85 à 1,4, de préférence de 0,9 à 1,3 et, mieux 10 encore, de 1,0 à 1,2 dl/g. Si la viscosité inhérente est supérieure à l'intervalle indiqué, le procédé de fabrication est peu aisé à mettre en oeuvre et on observe fréquemment une décomposition thermique au cours du procédé de fabrication à une température élevée alors que si la viscosité est au-dessous de l'intervalle stipulé, il est impossible de réaliser un rapport 15 élevé d'étirage et on observe aussi une baisse de la résistance mécanique en raison de l'irrégularité du diamètre lors de l'étirage.

On mesure la viscosité inhérente  $\eta_{inh}$  dans un solvant, par exemple le diméthylacétamide, à une concentration de 0,4 g/dl à une température de 30°C.

La résine de fluorure de vinylidène utilisée dans l'invention présente 20 une constante d'Huggins de 0,45 ou moins. Si cette constante est supérieure à 0,45, on n'obtient pas de rapport élevé d'étirage pendant l'étirage. On mesure la constante d'Huggins dans le diméthylacétamide (solvant) à 30° C. De préférence, la constante d'Huggins est de 0,4 ou plus faible et, notamment, de 0,35 ou plus faible. Les résines de fluorure de vinylidène utilisées dans 25 la présente invention sont des homopolymères de fluorure de vinylidène ou des copolymères contenant 90 % en moles ou plus de fluorure de vinylidène, de préférence 95 % en moles ou plus et, mieux encore, 97 % en moles ou plus de fluorure de vinylidène, ou bien une composition de résine renfermant 70 % en poids ou plus, de préférence 90 % en poids ou plus d'un homopolymère ou copolymère de fluorure de vinylidène.

30 Pour préparer des filaments, on extrude à l'état fondu la résine de fluorure de vinylidène et on étire pour obtenir une orientation à l'état fondu, puis on refroidit. Pour obtenir une orientation à l'état fondu pendant l'étirage, on doit régler le rapport de la vitesse de reprise à la vitesse d'extrusion (c'est-à-dire le rapport d'étirage), en fonction de la viscosité 35 apparente à l'état fondu, comme suit :

$$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1$$

de préférence

5

$$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1,1$$

et mieux encore

$$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1,2$$

10 rapports dans lesquels R désigne le rapport d'étirage et  $\eta_{app}$  désigne la viscosité apparente à l'état fondu mesurée par extrusion dans un appareil d'extrusion à l'état fondu à travers un ajutage ayant 1 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. On obtient le module élevé d'Young par un choix approprié du rapport d'étirage.

15 Pour préparer un film, on extrude à l'état fondu la résine de fluorure de vinylidène, on étire pour obtenir une orientation à l'état fondu et on refroidit.

20 Pour obtenir une orientation à l'état fondu pendant l'étirage, le rapport de la vitesse de reprise à la vitesse d'extrusion doit être de 50 ou plus et, de préférence, de 100 ou plus. On a intérêt à établir la relation entre le rapport d'étirage et la viscosité apparente à l'état fondu de la façon décrite ci-dessus de même d'ailleurs que le rapport d'étirage lui-même. Si la viscosité apparente à l'état fondu est faible, le rapport d'étirage est relativement plus élevé alors que si la viscosité apparente à l'état fondu est élevée, le rapport d'étirage est relativement plus faible. Dans les cas usuels, on augmente le rapport d'orientation pour obtenir un module d'Young plus élevé en élevant le rapport d'étirage.

25 Dans le cas d'un film, on choisit le rapport d'étirage dans l'intervalle indiqué et la position d'étirage pour un allongement important est une position qui est légèrement écartée seulement de la sortie de la filière. La position d'étirage pour un allongement important est une position qui permet de réduire notablement le diamètre, l'épaisseur ou la hauteur de la résine fondu.

30 Dans le cas de filaments, la distance entre la sortie de la filière et la position pour obtenir un allongement important change légèrement en fonction de la température d'extrusion, de la vitesse d'extrusion, etc. Ainsi l'allongement est à peu près terminé sans stades spéciaux aux alentours de 50 cm de la sortie de la filière dans des conditions normales. Les filaments sont faciles à fabriquer parmi les divers produits susceptibles de fabrication.

D'autre part, quand il s'agit d'un film, étant donné qu'on ne sait pas obtenir de module d'Young élevé avec le téraphthalate de polypropylène ou de polyéthylène, il n'est pas facile de préparer un film ayant un module d'Young élevé. On a constaté que le produit recherché ayant un module d'Young élevé 5 pourrait être obtenu en maintenant la distance entre la sortie de la filière et le rouleau qui vient en premier lieu en contact avec la résine à une valeur de 10 cm ou moins, de préférence 5 cm ou moins et en maintenant la température à la surface du rouleau à une faible valeur pour ainsi définir la position 10 permettant un allongement important sur l'avant du rouleau au cours de l'étirage avec cristallisation par ce rouleau.

La position permettant un allongement important pendant l'étirage est définie délibérément ou définie naturellement selon la nature du produit recherché, étant donné qu'une suppression des contraintes est facile à effectuer ou à 15 ne pas effectuer selon la forme du produit. Lorsqu'il s'agit d'un film, la suppression de la contrainte est plus facile à réaliser dans le sens transversal que dans le sens vertical, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer l'étirage dans la position définie à partir de la filière, comme il vient d'être expliqué.

Après l'étirage dans les conditions indiquées à l'état fondu, on refroidit 20 le produit pour empêcher la suppression des contraintes. Les rouleaux servant à la préparation du film sont aptes à régler la configuration de la partie allongée et le refroidissement forcé. Le refroidissement peut être spontané ou forcé. Pour le refroidissement forcé, on peut faire appel à des moyens classiques. Par exemple, on utilise un rouleau de refroidissement ou un fluide 25 de refroidissement. La température de refroidissement est plus basse que celle permettant la vitesse maximale de cristallisation de la résine, de préférence inférieure de 50°C à la température permettant la vitesse maximale de cristallisation. Par exemple, l'homopolymère de fluorure de vinylidène se caractérise par une température permettant la vitesse maximale de cristalli- 30 sation, d'environ 130° C et il est donc préférable de refroidir à 80°C ou à une température plus basse.

Dans le procédé selon l'invention, on peut seulement extruder la résine de fluorure de vinylidène pour façonner un produit simple et on peut coextruder 35 la résine de fluorure de vinylidène avec une autre résine plastique pour obtenir un produit stratifié.

Dans le procédé selon l'invention, le rapport d'étirage est remarquablement élevé, et est par exemple de plusieurs dizaines à plusieurs centaines. Ce rapport est beaucoup plus élevé que le rapport d'étirage (plusieurs unités) dans un procédé classique d'extrusion à l'état fondu de la résine, de cristalli- sation et ensuite d'étirage, de sorte que la productivité augmente très

fortement.

Dans le procédé classique d'étirage, le stade de cristallisation et le stade d'étirage sont séparés. En outre, dans le procédé classique, un stade de traitement thermique est nécessaire après le stade d'étirage en raison du fort retrait produit par la chaleur. D'autre part, selon l'invention, on effectue le stade de cristallisation et le stade d'étirage à peu près simultanément et le produit résultant ne présente qu'un faible retrait thermique si bien qu'aucun stade de traitement thermique n'est nécessaire et le nombre de stades de production est fortement réduit.

Selon le procédé qui fait l'objet de l'invention, on obtient un procédé ayant un module d'Young de  $450 \cdot 10^7$  Pa ( $450 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus dans le sens de l'étirage.

On peut obtenir un produit dont le module d'Young est de  $600 \cdot 10^7$  ou même  $700 \cdot 10^7$  Pa ( $600$  ou  $700 \text{ kg/mm}^2$ ) si l'on augmente le rapport d'étirage. Le produit résultant présente une forme  $\alpha$ -cristalline. Le produit obtenu avec un rapport d'étirage aussi élevé ne peut pas être étiré dans le cas du téraphthalate de polypropylène ou de polyéthylène, alors que le produit obtenu avec un tel rapport d'étirage peut être étiré à froid dans le cas d'une résine de fluorure de vinylidène. Le produit résultant présente principalement une forme  $\beta$ -cristalline et son module d'Young est plus élevé.

Par exemple, lorsqu'il s'agit de filaments, on peut obtenir un filament dont le module d'Young est de  $800 \cdot 10^7$  Pa ( $800 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus. On peut également obtenir un filament ayant un module d'Young de  $1000 \cdot 10^7$  Pa ( $1000 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus, ou encore un filament dont le module d'Young est de  $1200 \cdot 10^7$  Pa ( $1200 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus. Le module d'Young est un module initial mesuré en étirant un échantillon ayant 100mm de longueur à une vitesse de 10 mm/mn à l'aide d'un appareil de détermination de tension.

Le film obtenu par le procédé selon l'invention présente un module d'Young plus faible dans le sens perpendiculaire à celui d'étirage que dans le sens d'étirage. Quand on assemble deux feuilles constituées par ce film en croisant les directions d'étirage, on obtient une pellicule double ayant un module élevé d'Young aussi bien dans le sens vertical que dans le sens transversal. Une seule feuille suffit pour les usages où la contrainte s'exerce dans une direction seulement.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée :

#### EXEMPLES 1 à 6 et EXEMPLES DE REFERENCE 1 à 6

Dans les exemples 1 à 6 et les exemples de référence 3 à 6, on extrude chaque homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,1 dl/g et une constante d'Huggins de 0,303 sous forme de pastilles, à

travers un ajutage ayant 1 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur à un débit d'extrusion de 0,63 g/mm à l'aide d'un appareil d'extrusion à l'état fondu fabriqué par Toyo Seiki K.K. (l'appareil est schématiquement représenté sur la figure unique du dessin).

- 5      Après l'extrusion, chaque polymère extrudé est spontanément refroidi dans l'atmosphère à 25° C en passant sur un rouleau de guidage 4 disposé à une certaine distance au-dessous de l'ajutage 3 (environ 80 cm) et la reprise est assurée par un rouleau de reprise 5 ayant 10 cm de diamètre. La température à la surface du rouleau de reprise est de 25° C. Dans l'appareil,
- 10     on extrude chaque polymère à une température de fusion de 200° C, 220° C, 240° C ou 260 °C à des rapports variés d'étirage. Dans le tableau I ci-après, on indique les propriétés des filaments obtenus par le procédé, à savoir la résistance à la traction, l'allongement final de chaque filament mesuré par étirage d'un échantillon ayant 100 mm de longueur à 23° C et à une vitesse
- 15     de 100 mm à la minute à l'aide de l'appareil d'essai fabriqué par Toyo Balling K.K. ; le module initial d'Young mesuré à partir d'une courbe effort/déformation déterminée par étirage de chaque échantillon de 100 mm de longueur à une vitesse de 10 mm à la minute.

Dans l'exemple de référence 1, on étire un filament préparé avec le  
20     même polymère que celui de l'exemple 1, à un rapport d'étirage de 6 à une température de 160° C et on le traite par la chaleur à 162° C sous tension.

Dans l'exemple de référence 2, on étire un filament préparé avec le  
même polymère, à un rapport d'étirage de 4,5 à 100 ° C. Les résultats sont également indiqués dans le Tableau I.

TABLEAU I

Référence	1	2	3	4	5	6
Température d'extrusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	-	200	200	200	240
Viscosité à l'état fondu ( $\times 10^4$ poise)	-	-	3,9	3,9	3,9	2,6
Rapport d'étrage (R *)	6 *	4,5 *	3	14	75	140
$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4}$			0,73	0,75	0,86	0,74
Module d'Young ( $\text{kg./mm}^2$ ) (Pa)	280 ". $10^7$	265 ". $10^7$	120 ". $10^7$	160 ". $10^7$	170 ". $10^7$	190 ". $10^7$
Résistance à la traction ( $\text{kg./mm}^2$ ) (Pa)	80 ". $10^7$	55 ". $10^7$	6 ". $10^7$	8 ". $10^7$	12 ". $10^7$	13. ". $10^7$
Allongement final (%)	28	40	480	400	270	180

TABLEAU I'

Exemple	1	2	3	4	5	6
Température d'extrusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	220	240	240	260	280	290
Viscosité à l'état fondu ( $\times 10^4$ poise)	3,2	2,6	2,6	1,9	1,6	1,5
Rapport d'étrage (R *)	220	350	390	450	820	860
$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4}$	1,00	1,03	1,20	1,19	1,81	1,87
Module d'Young ( $\text{kg./mm}^2$ ) (Pa)	480 ". $10^7$	570 ". $10^7$	610 ". $10^7$	650 ". $10^7$	820 ". $10^7$	850 ". $10^7$
Résistance à la traction ( $\text{kg./mm}^2$ ) (Pa)	47 ". $10^7$	63 ". $10^7$	80 ". $10^7$	85 ". $10^7$	90 ". $10^7$	93 ". $10^7$
Allongement final (%)	70	45	40	35	28	25

EXEMPLE DE REFERENCE 7

On file à l'état fondu un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,18 dl/g et une constante d'Huggins de 0,70 et obtenu par une polymérisation en émulsion à 110° C sous forme de pastilles, 5 avec un rapport d'étirage élevé comme dans l'exemple 1. Bien qu'on effectue le filage à l'état fondu à une température de la masse de fusion de 310° C, le rapport maximum d'étirage est d'environ 15. Quand on augmente encore plus la température du bain de fusion, il est impossible d'effectuer le filage en raison du moussage provoqué par la décomposition du polymère.

EXEMPLE DE REFERENCE 8

On file à l'état fondu un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,62 dl/g et une constante d'Huggins de 0,31 et provenant d'une polymérisation en suspension à 25° C, avec un rapport élevé 15 d'étirage comme dans l'exemple 1. Même si on effectue le filage à l'état fondu à une température du bain de fusion de 310° C, le rapport maximum d'étirage est d'environ 10. Quand on augmente encore plus le rapport d'étirage, le filament est arraché. Il est impossible d'effectuer le filage à l'état fondu avec un rapport d'étirage élevé.

EXEMPLE 7

20 On étire le filament obtenu dans l'exemple 6 à raison de 20 % dans un bain de silicone à 150° C. Le module d'Young du filament résultant est de  $1460 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  ( $1460 \text{ kg/mm}^2$ ) et sa résistance à la traction est de  $112 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  ( $112 \text{ kg/mm}^2$ ).

EXEMPLE 8

Dans le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 1, on extrude un 25 homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,25 dl/g et une constante d'Huggins de 0,31, à une température du bain de fusion de 280°C, à un débit d'extrusion de 0,63 g/minute à travers un ajutage ayant 1 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Les conditions de la reprise après l'extrusion sont les mêmes que dans l'exemple 1 sauf qu'on change le rapport d'étirage 30  $R_s = 620$ . Le module d'Young du filament résultant est de  $780 \cdot 10^7 \text{ Pa}$  ( $780 \text{ kg/mm}^2$ ).

EXEMPLE 9 et EXEMPLES DE REFERENCE 9 et 10

On extrude un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,0 dl/g et une constante d'Huggins de 0,324 sous forme de pastilles à une température de la résine de 220° C et à un débit d'extrusion de 4,5 g/mm, 35 à l'aide d'une petite extrudeuse munie d'une filière rectangulaire ayant 25,4 mm de largeur et 0,5 mm d'épaisseur.

Le film extrudé est directement repris par deux rouleaux de pincement, par exemple des rouleaux en caoutchouc. Ces rouleaux de pincement sont disposés près de la filière, une distance de 3 cm séparant l'extrémité de

la filière et la zone de pincement des rouleaux. On envoie de l'air froid au moyen d'un séchoir à cheveux installé près de l'extrémité de la filière et des rouleaux de pincement.

5 Dans l'exemple de référence 9, le film est repris selon le même procédé que dans l'exemple 9 sauf que la distance entre l'extrémité de la filière et les rouleaux de pincement est de 50 cm.

Les propriétés physiques des films sont répertoriées dans le tableau III.

10 Dans l'exemple de référence 10, on étire sur le mode uniaxial un film préparé avec la même résine et ayant une épaisseur de 100 microns, à un taux d'étirage de 4. Les propriétés physiques apparaissent également dans ce tableau. Dans le tableau II, on indique le module d'Young et la résistance à la traction dans le sens de l'étirage.

TABLEAU II

15

Exemple ou référence	Ex. 9	Réf. 9	Réf. 10
Forme du film obtenu à travers une filière de 25,4 x 0,5 mm			
Epaisseur (μ)	7	53	-
Largeur (mm)	14,0	2,8	-
Rapport d'étirage (R*)	130	130	4 *
Module d'Young (kg/mm <sup>2</sup> ) (Pa)	460 ".10 <sup>7</sup>	180 ".10 <sup>7</sup>	220 ".10 <sup>7</sup>
Résistance à la traction (kg/mm <sup>2</sup> ) (Pa)	90 ".10 <sup>7</sup>	45 ".10 <sup>7</sup>	85 ".10 <sup>7</sup>
Retrait thermique à 160° C (%)	4	3	37

EXEMPLE DE REFERENCE 11

On extrude un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,18 dl/g et une constante d'Huggins de 0,70 et obtenu par polymérisation à 110° C en pastilles, à une température de filière de 250° C et une distance de 10 mm entre la filière et les rouleaux, avec un rapport d'étirage élevé pour former un film. Cependant la reprise du film est impossible en raison de sa rupture.

On élève la température de la filière à 300°C et on constate des cassures du film. La reprise est pratiquement impossible à un rapport d'étirage élevé. Le rapport d'étirage maximum permettant la reprise est seulement de 5.

5    EXEMPLE DE REFERENCE 12

On extrude par le même procédé que dans l'exemple 9 un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,62 dl/g et une constante d'Huggins de 0,31, provenant d'une polymérisation en suspension à 25° C, avec un rapport d'étirage élevé pour obtenir un film. La reprise du film est cependant impossible par suite de cassures.

10    On élève la température de la filière à 310° C et on constate des cassures du film. Il est pratiquement impossible d'effectuer une reprise avec un rapport élevé d'étirage. Le rapport maximum d'étirage permettant la reprise est seulement de 4.

15    A une température plus élevée de la filière, la résine se décompose et mousse. Il devient difficile d'extruder la résine à une température plus élevée.

EXEMPLE 10

20    Avec la même extrudeuse que dans l'exemple 9, on extrude un homopolymère de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 1,20 dl/g et une constante d'Huggins de 0,32, la température de la résine étant de 280° C et le débit d'extrusion étant de 4,5 g/mm ; on étire avec un rapport élevé de 120 comme dans l'exemple 9 et on reprend pour obtenir un film ayant un module d'Young de  $510 \cdot 10^7$  Pa ( $510 \text{ kg/mm}^2$ ).

25    Il ressort des exemples que les produits selon l'invention présentent des modules d'Young beaucoup plus élevés que ceux qu'on obtient par des procédés classiques à partir d'une résine de fluorure de vinylidène.

30    Quand on effectue un étirage à froid après un étirage avec un rapport de 500 ou plus (dans le cas d'un filament) et un rapport de 100 ou plus (dans le cas d'un film), on peut obtenir un produit dont l'allongement final est de 15 % ou plus faible et dont la résistance à la traction est de  $90 \cdot 10^7$  Pa ( $90 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus.

REVENDICATIONS

1. Produit de résine de fluorure de vinylidène, caractérisé en ce qu'il présente un module d'Young égal ou supérieur à  $450 \cdot 10^7$  Pa ( $450 \text{ kg/mm}^2$ ), une viscosité inhérente de  $0,85 - 1,4 \text{ dl/g}$  et une constante d'Huggins égale ou inférieure à  $0,45$ .

5 2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le module d'Young est égal ou supérieur à  $600 \cdot 10^7$  Pa ( $600 \text{ kg/mm}^2$ ).

3. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le module d'Young est de  $800 \cdot 10^7$  Pa ( $800 \text{ kg/mm}^2$ ).

10 4. Produit selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que son allongement final est de 15 % ou moins et sa résistance à la traction est de  $90 \cdot 10^7$  Pa ( $90 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus.

5. Produit selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'allongement final est de 10 % ou moins.

15 6. Produit selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la résistance à la traction est de  $95 \cdot 10^7$  Pa ( $95 \text{ kg/mm}^2$ ) ou plus.

7. Produit selon la revendication 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que la résistance à la traction est de  $100 \cdot 10^7$  Pa ( $100 \text{ kg/mm}^2$ ).

8. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un filament.

20 9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un film.

10. Procédé de production d'un filament en résine de fluorure de vinylidène, caractérisé en ce qu'il consiste à extruder à l'état fondu une résine de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de  $0,85 - 1,4 \text{ dl/g}$  et une constante d'Huggins de  $0,45$  ou moins ; à étirer cette résine pour l'orienter dans les conditions d'une extrusion à l'état fondu pour obtenir un rapport d'étrage tel que

$$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1$$

30

équation dans laquelle  $\eta_{app}$  représente la viscosité apparente à l'état fondu mesurée par extrusion dans un appareil de mesure à travers un ajutage ayant 1 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur et R représente un rapport d'étrage ; puis à refroidir la résine extrudée.

35 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport d'étrage R est tel que

$$\frac{R}{540} \div \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1,1$$

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le rapport d'étirage R est tel que

$$\frac{R}{540} + \frac{\eta_{app}}{5,4 \times 10^4} \geq 1,2$$

5

13. Procédé selon la revendication 10, 11 ou 12, caractérisé en ce que l'on étire la résine extrudée, puis en ce que l'on effectue un étirage à froid.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le rapport d'étirage est de 500 ou plus.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la viscosité inhérente de la résine est de 0,9 à 1,3 dl/g.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la viscosité inhérente est de 1,0 à 1,2 dl/g.

17. Procédé de production d'un film en résine de fluorure de vinylidène, caractérisé en ce qu'il consiste à extruder à l'état fondu une résine de fluorure de vinylidène ayant une viscosité inhérente de 0,85 - 1,4 dl/g et une constante d'Huggins de 0,45 ou moins ; à étirer cette résine avec un rapport d'étirage de 50 ou plus ; à mettre en contact la résine avec un premier rouleau sans suppression notable de la contrainte ; et à refroidir la résine étirée.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la résine extrudée vient en contact avec un premier rouleau à une distance ne dépassant pas 10 cm de l'ajutage.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le rapport d'étirage est de 100 ou plus.

20. Procédé selon la revendication 17, 18 ou 19, caractérisé en ce qu'on étire la résine puis la soumet à un étirage à froid.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que la viscosité inhérente de la résine est de 0,9 à 1,3 dl/g.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la viscosité inhérente est de 1,0 à 1,2 dl/g.

2500839

FIGURE UNIQUE

FIG. I

