GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 2 mai 1985

Titre délivré: 14 JAN 1986



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

Demande de Brevet d'Invention

	I. Requête	
	Dart Industries Inc., 2211 Sanders Road, Northbrook, IL 60062 USA, représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, agissant en qualité de mandataire	·····
		(2)
	dépose(nt) ce deux mai mil neuf cent quatre-vingt-cinq à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes. à Luxembourg:	(3)
	1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: Procédé et compositions pour le moulage d'objets en polyester	.s (4)
	2. la délégation de pouvoir, datée de <u>Northbrook, IL</u> le 4 avril 198 3. la description en langue <u>française</u> de l'invention en deux exempl	85
	4planches de dessin, en deux exemplaires;	aires;
	5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,	
	le deux mai mil neuf cent quatre-vingt-cing	······
	Steve Gust Cottis, 1855 Mount Vernon Drive, Fort Wright, Kentucky 41011, USA; Richard Lavton, 15 Joyce Drive, New City	ont) : (5)
. 1	How roth robby, userial pavid flera, 1/0 Fox Hollow Road	
`	wyckoli, New Jersey 0/481, USA	
-	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique	
-	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806	(8)
- 'Z	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et si désigné pour son mandataire à Luverbourge	(8)
2 14	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et si désigné pour son mandataire à Luverbourge	(8)
` ~ Y	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet (6) brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dar	(8) (9) (10)
n 84	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg	(8) (9) (10)
4	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dar annekes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à mois Le mandataire. II. Procès-verbal de Dépôt	(8) (9) (10) as les
en 184 -	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dar annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à mois Le mandatàire H. Procès-verbal de Dépôt La susdite demande de brevet d'invention a été déposee au Munistère de l'Économie de	(8) (9) (10) as les
(a) en 1984 t	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dar annekes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à mois Le mandataire. II. Procès-verbal de Dépôt	(8) (9) (10) as les
en 1984 t	revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Etats-Unis d'Amérique le 15 mai 1984 sous le No. 611,806 au nom de Steve Gust Cottis, Richard Layton & Nathan David Field élit(élisent) pour lui (elle) et. si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dar annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à mois Le mandatàire H. Procès-verbal de Dépôt La susdite demande de brevet d'invention a été déposee au Munistère de l'Économie de	(8) (9) (10) as les (11)

REVENDICATION DE PRIORITÉ

Dépôt de la demande de brevet

en Etats-Unis d'Amérique

du 15 mai 1984

sous le numéro 611,806

18 MAI



EMOIRE DESCRIPTIF

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

par;

Dart Industries, Inc.

pour: Procédé et compositions pour le moulage d'objets en polyesters

"Procédé et compositions pour le moulage d'objets en polyesters".

La présente invention est relative à un procédé et à des compositions pour le moulage d'objets en polyesters et elle a en particulier pour but d'améliorer les propriétés d'écoulement de polyesters aromatiques moulables par injection.

Il est connu que des esters totalement aromatiques conviennent pour des compositions de moulage. La synthèse de polyesters totalement aromatiques, du type auquel la présente invention se rapport principalement, a été décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.637.595. D'autres brevets décrivant les propriétés de moulage de polyesters aromatiques, plus particulièrement de polyesters oxybenzoyliques, sont les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.662.052, n° 3.849.362 et n°4.219.629.

Un autre groupe de polyesters aromatiques que l'on peut utiliser comprend les polyesters aromatiques contenant des unités structurales du fragment 2,6-dicarboxynaphtalène et/ou du fragment p-oxybenzoyle, et du fragment dioxyaryle symétrique, ainsi que leurs variantes. De tels polyesters ont été décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique nos. 4.067.852; 4.083.829; 4.130.545; 4.161.470; 4.184.996; 4.219.461; 4.224.433; 4.238.598; 4.238.599; 4.256.624; 4.265.802; 4.279.803; 4.318.841 et 4.318.842.

Les polyesters oxybenzoyliques intéressants dans le cadre de la présente invention peuvent s'utiliser avec des types et des quanités de diverses charges, qui favorisent,ou au minimum, n'affectent pas fortement les propriétés désirées. Des exemples de charges appropriées sont notamment les fibres de verre, le

25

5

10

15

verre broyé, le polytétrafluoréthylène, des pigments et le talc, ainsi que les charges connues traditionnelles et leurs combinaisons.

Comme applications particulières de compositions de moulage à base de polyesters oxybenzoyliques, on a prévu de nouveaux articles de vaisselle pouvant aller au four, que l'on peut employer notamment dans des fours thermiques et des fours à micro-ondes, et ce comme décrit dans la demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique n° 450.949 intitulée "Plastic Ovenware", appartenant à la demanderesse.

10

Une autre amélioration dans la production de tels articles de vaisselle pouvant aller au four, dans laquelle on utilise un talc d'une qualité particulière à titre de charge, a été décrite dans la demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique nº 401.765 intitulée "Improved Plastic Ovenware Containing Talc", appartenant à la demanderesse.

15

5

Des efforts constants continuent à se faire pour développer des compositions de moulage plus efficaces et pour améliorer le procédé de moulage.

20

On a constaté, suivant la présente invention, qu'on peut apporter à un polyester totalement aromatique, en particulier à un polyester oxybenzoylique, de meilleures caractéristiques de moulage et de meilleures possibilités de préparation, en y incorporant une petite quantité d'un polyester oxybenzoylique d'une composition particulière.

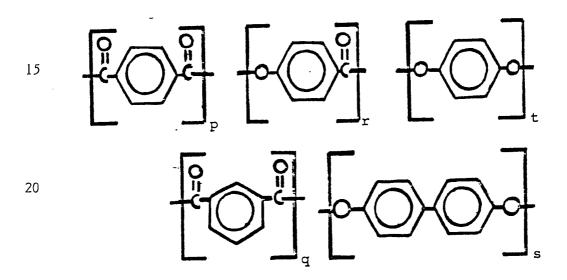
25

30

Bien que la présente invention soit applicable, d'une manière générale, à toutes les résines décrites dans les demandes de brevet mentionnées ci-dessus, elle concerne particulièrement la résine dans laquelle le fragment d'acide dibasique, le fragment d'acide hydroxyaromatique et le diol aromatique dérivent respectivement de l'acide téréphtalique, de l'acide p-hydroxybenzoïque et du biphénol présents dans les proportions molaires d'environ 1/2/1. On peut envisager d'autres proportions molaires et on a utilisé,

dans des compositions de moulage, des résines dans lesquelles les proportions molaires étaient respectivement 1/3/1, 1/5/1, 1/7/1, 1/3,5/1 et 1/1/1.

Toutes les résines décrites dans le paragraphe précédent sont améliorées en ce qui concerne leurs propriétés d'écoulement, en y incorporant une petite quantité d'une résine dans laquelle l'acide téréphtalique formant l'un des composés réagissants a été totalement ou partiellement remplacé par de l'acide isophtalique. Les résines résultantes qui, d'après ce que l'on a constaté, sont efficaces comme modificateurs d'écoulement sont constituées par des combinaisons des unités structurales suivantes :



25

30

5

10

dans lesquelles :p = 0 à 0,9; q = 0,1 à 1,00; r = 1 à 7; S = 0,3 à 1,00; t = 0 à 0,7. Une formulation préférée consiste en un polyester dans lequel on a, dans les unités structurales : p = 0; q = 1,0; r = 1 à 5 et S = 1,0.

On a également constaté que la totalité ou une partie du biphénol constituant l'un des corps réagissants peut être

remplacée par de l'hydroquinone lorsque l'acide isophtalique est l'acide dibasique réagissant, pour obtenir un modificateur d'écoulement.

Les proportions de l'acide p-hydroxybenzoïque peuvent être diverses.

5

10

15

20

25

30

Les modificateurs d'écoulement ont des points de fusion supérieurs à environ 250°C et n'affectent pas la stabilité thermique du mélange de résine final, et ils ne modifient pas non plus la couleur ou la stabilité de la couleur dans le produit moulé final.

On peut ajouter ces modificateurs en une petite quantité au composé de résine de moulage de base, par exemple à raison d'environ 1 à environ 20%, de préférence d'environ 2 à environ 10%.

On peut préparer les compositions de la présente invention par extrusion suivant la pratique bien connue. A titre d'exemple, on peut employer une extrudeuse à double vis comprenant un évent présentant des possibilités de vide, avec addition du polymère, du talc choisi et du dioxyde de titane à la tubulure d'alimentation.

Les compositions ainsi préparées peuvent alors être moulées par injection suivant la pratique générale, en utilisant des techniques familières dans le domaine du moulage par injection.

L'invention sera encore illustrée par les exemples suivants, dans lesquels toutes les parties et tous les pourcentages sont donnés en poids, à moins d'indications contraires. Ces exemples non limitatifs illustrent certaines formes de réalisation conçues pour enseigner aux spécialistes en ce domaine de quelle manière l'invention doit être mise en oeuvre, ces formes de réalisation constituant le meilleur mode actuellement envisagé pour la mise en oeuvre de l'invention.

L'abréviation MF (écoulement de masse fondue),

que l'on utilise dans le présent brevet, est définie dans la norme ASTM D1238 comme étant la vitesse d'extrusion de la matière, exprimée en g/10 mn. Les conditions sous lesquelles les composés décrits ici ont été essayés supposent le passage de la matière à travers un orifice d'un diamètre de 2,09 mm et d'une longueur de 8,0 mm sous une charge de 17,2 kg à 410°C.

5

10

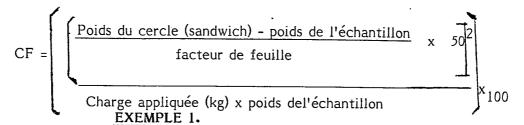
15

20

25

30

L'abréviation CF (écoulement sous compression), telle qu'utilisée ici, est une mesure de l'écoulement d'un échantillon pesé lorsqu'il est comprimé sur une presse Carver à 2265 kg. Cet écoulement est mesuré au départ de la surface d'un disque obtenu d'un échantillon de matière pulvérulente d'un poids donné, habituellement de 0,5 à 1,0 g, que l'on a comprimé entre deux plateaux parallèles. Dans la détermination de cette caractéristique, on comprime un échantillon entre deux feuilles d'aluminium qui, à leur tour, sont soutenues à l'arrière par des plateaux en acier plaqués au chrome de 15,24 x 15,24 x 0,63 cm. Pour comprimer l'échantillon, on utilise une presse hydraulique Carver 2112-X, Modèle n° 150-C, modifiée pour 426°C. La température particulière de la presse est celle qui est indiquée dans chaque exemple de On laisse reposer l'échantillon de matière pendant traitement. 5 minutes entre les plateaux en maintenant la pression, afin que la température de la matière puisse s'équilibrer avec la température de la compression. On applique ensuite une charge de 2265 kg pendant 2 minutes. La valeur CF est ensuite calculée sur la base L'aire du composé de moulage comprimé est mesurée en découpant un sandwich d'aluminium dans l'échantillon comprimé entre les deux feuilles d'aluminium. La feuille d'aluminium a un rapport aire/poids connu, que l'on appelle facteur de feuille. L'aire est normalisée pour la pression de la charge appliquée et ce nombre est multiplié par 100 pour obtenir un nombre supérieur à 1. L'écoulement sous compression est alors calculé grâce à l'équation suivante:



Cet exemple illustre la synthèse d'un copolyester intéressant comme résine de moulage de base dans le cadre de la présente invention.

On mélange 268 parties de biphénol, 396 parties d'acide para-hydroxybenzoïque, 693,40 parties d'anhydride acétique et 238 parties d'acide téréphtalique et on chauffe jusqu'à une température de 315°C pendant 5 heures. On agite le mélange de réaction pendant toute la période de chauffage. Lorsque la température de 315°C a été atteinte, le polymère contenu dans le récipient de réaction est retiré et broyé jusqu'à une taille de particules de l'ordre de 0,074 à 0,84 mm. Les particules de résine sont amenées graduellement, dans un four, à une température de 354°C sur une période de 16 heures et on les récupère sous forme d'une poudre granulaire.

EXEMPLE 2.

5

10

15

20

25

30

On prépare une composition de moulage au départ du polymère de l'Exemple 1 par extrusion, dans une extrudeuse à double vis, équipée d'un système de vide (pression de 100-150 mm de Hg), d'un mélange de 257,5 parties du polymère de l'Exemple 1, de 30 parties de dioxyde de titane rutile et de 212,5 parties d'un talc de haute pureté, présentant la structure en tables du talc naturel, une perte au feu de 2% en poids, une teneur en fer de 0,5%, analysée pour le Fe₂O₃, et une répartition granulométrique suivant laquelle plus de 95% des particules sont de moins de 40 microns.

EXEMPLE 3.

On mélange 956 parties de biphénol, 1411 parties d'acide para-hydroxybenzoïque, 2449 parties d'anhydride acétique,

743 parties d'acide téréphtalique et 106 parties d'acide isophtalique et on chauffe jusqu'à une température de 295°C sur une période de 5 heures à une allure de 30°C par heure pour l'élévation de température. On agite le mélange de réaction pendant toute la période de chauffage. Lorsque la température de 295°C a été atteinte, le polymère contenu dans le récipient de réaction est retiré, il est refroidi et il est broyé jusqu'à une taille de particules de l'ordre de 0,074 à 0,84 mm. Les particules de résine sont ensuite amenées graduellement, dans un four, jusqu'à une température de 366°C sur une période de 11 heures et elles y sont maintenues pendant 1 heure, puis récupérées sous forme d'une poudre granulaire d'une valeur CF = 58 à 404°C.

EXEMPLE 4.

5

10

15

20

25

30

On mélange 699 parties de biphénol, 1913 parties d'acide para-hydroxybenzoïque, 2573 parties d'anhydride acétique et 620 parties d'acide isophtalique et on chauffe jusqu'à une température de 304°C sur une période de 5 heures à une allure de 30°C par heure pour l'élévation de température. Le mélange de réaction est agité pendant toute la période de chauffage. Lorsque la température de 304°C a été atteinte, on verse la masse fondue dans un mélangeur mécanique à deux bras et on soumet à un mélange à 324°C pendant 4 heures. Au refroidissement, la masse fondue se convertit en une matière solide ayant une valeur CF = 217 à 270°C et une viscosité inhérente (VI) de 0,85 (0,1% dans du pentafluorophénol).

EXEMPLE 5.

On mélange 699 parties de biphénol, 1913 parties d'acide para-hydroxybenzoïque, 2573 parties d'anhydride acétique, 620 parties d'acide isophtalique et 2,1 parties de Mg(OAc)₂.4H₂O et on chauffe jusqu'à une température de 255°C sur une période de 3 heures à une allure de 35°C par heure pour l'élévation de température. On agite le mélange de réaction durant toute la période de chauffage et on le maintient à 255-265°C pendant 1

heure supplémentaire. La masse fondue est ensuite déversée dans un mélangeur mécanique à deux bras et on la soumet à un mélange à 260°C pendant 4 heures. Au refroidissement, la masse fondue se transforme en une matière solide d'une valeur CF = 64 à 270°C et d'une valeur VI de 1,0.

Les exemples suivants illustrent l'utilisation de la résine formant modificateur d'écoulement pour donner des caractéristiques supérieures d'écoulement au composé de moulage de base formé par un polyester oxybenzoylique.

EXEMPLE 6.

5

10

15

25

Le polymère de l'Exemple 3 (CF = 58) est mélangé sous forme de poudre avec des pastilles de la composition de moulage de l'Exemple 2 dans un rapport de 5 parties de la résine de l'Exemple 3 pour 95 parties de la composition de l'Exemple 2. Le mélange résultant est moulé par comparaison avec un témoin consistant en la composition non modifiée de l'Exemple 2. Les conditions de moulage et les températures correspondantes dans la masse sont données ci-après.

Zone II Zone III Zone IV Moule Température

20

dans
la masse
Témoin 355°C 360°C 350°C 350°C 230°C 424°C
Composition modi-

fiée 355°C 360°C 350°C 350°C 230°C 419°C

La température dans la masse a été réduite de 5°C par l'additif, ce qui démontre ainsi les meilleures caractéristiques d'écoulement de la composition modifiée.

EXEMPLE 7.

On prépare dans une extrudeuse à double vis un mélange de 50% de talc Polytal 4545 de la société Whitaker, Clark et Daniel, et de 50% d'une résine préparée suivant l'Exemple 5

au départ d'acide isophtalique, d'acide p-hydroxybenzoîque et de biphénol dans un rapport molaire de 1/3,71/1,00, et on récupère le produit sous forme de pastilles.

On moule un mélange de 4% de la résine ainsi préparée et de 96% des pastilles de la composition de l'Exemple 2, par comparaison avec un témoin constitué par la composition non modifiée de l'Exemple 2. Les conditions de moulage et les températures correspondantes dans la masse sont données ci-après.

Zone I Zone III Zone IV Moule Température

dans la masse 360°C Témoin 365°C 424°C 355°C 355°C 250°C Composition 360°C 365°C modifiée 355°C 355°C 250°C 408°C

Le mélange, la composition modifiée moulée avec un couple de torsion moins important, et les pièces moulées avaient un meilleur brillant et montraient un collage moindre durant le moulage par rapport au témoin. La température dans la masse était abaissée de 16°C.

EXEMPLE 8.

5

10

15

25

30

A. On prépare une résine formant modificateur d'écou-20 lement suivant le procédé de l'Exemple 3 au départ d'acide isophtalique, d'acide para-hydroxybenzoïque et de biphénol dans le rapport molaire de 1/3,71/1,005. On combine 10% de cette résine avec 42% de Polytal 4545, 8% de dioxyde de titane rutile et 40% de la résine de l'Exemple 2.

B. On prépare une composition de moulage en combinant 50% de la résine de l'Exemple 1 avec 42% de Polytal 4545 et 8% de dioxyde de titane rutile.

Des mélanges des compositions A et B précédentes sont préparés dans les proportions présentées par le Tableau suivant et on les extrude en pastilles dans une extrudeuse Killion de 2,54 cm.La facilité d'extrusion et les propriétés d'écoulement de masse fondue (MF), présentées par le Tableau, démontrent l'efficacité du modificateur d'écoulement.

			Killion	Mélange de pastilles extrudées.	
	<u>% de B</u>	<u>% de A</u>	Amp	<u>CF</u>	MF
5	100	0	6,3	34	0
	96	4	5 , 6	42	0,15
	93	7	4,4	45	0,21
	90	10	3,2	52	0,41
	87	13	2,8	57	3,1

L'écoulement sous compression (CF) et l'écoulement de masse fondue (MF) des pastilles extrudées augmentent tous deux au fur et à mesure qu'augmente la quantité de matière à écoulement élevé.

EXEMPLES 9 et 10.

Les exemples suivants illustrent l'utilisation de la résine formant modificateur d'écoulement pour augmenter le taux de charge que l'on peut combiner avec la résine de moulage oxybenzoy-lique de base , sans affecter les propriétés des pièces moulées au départ de telles résines de moulage fortement chargées.

EXEMPLE 9.

10

15

20

25

30

Un mélange à 70% de charge de 1300 parties de perles de verre Potters E-3000 séchées au four, de 100 parties de TiO₂ rutile, de 560 parties du polyester oxybenzoylique de base décrit dans l'Exemple 1 et de 40 parties du modificateur d'écoulement décrit dans l'Exemple 5 est extrudé sur une extrudeuse Killion de 2,54 cm avec les zones (d'alimentation) 1, 2 et 3 réglées respectivement à 327°C, 382°C et 393°C. A 30 tours/minute, ampèremètre n'enregistrait que 3-4 A (une extrusion à vide tire environ 0,5 A). Sous ces conditions, on extrude un ruban de couleur beige/gris clair (pas de filière). Ce ruban est fragmenté et les fragments résultants sont moulés par injection sur une machine Newbury de 30 tonnes. On a moulé des plaques mesurant 7,62 cm x 7,62cm

et d'une épaisseur de 1,85 mm, ces plaques ont une résistance au choc Dynatup de 1,00Nm, elles sont résistantes à la formation de soufflures à 260°C et elles montrent une résistance améliorée au rayage et une meilleure dureté par rapport à des plaques préparées avec des composés de moulage contenant moins de 42% de perles. Il n'a pas été possible de composer (extruder) des compositions similaires en utilisant la même résine de polyester oxybenzoylique, du TiO₂ et du verre E dans des formulations présentant une teneur de charge supérieure à 50%, sans le modificateur d'écoulement décrit ici.

EXEMPLE 10.

En utilisant une extrudeuse à double vis "ZSK" de 83 mm, équipée d'un système à vide, on a extrudé les mélanges suivants à raison de 135,9 kg/heure et à 125 tours/minute.

<u>Mélange I</u> (taux de 50%) - 50 parties de la résine décrite dans l'Exemple 1, 45,5 parties de talc Polytal 4545 et 4,5 parties de TiO_2 rutile.

<u>Mélange II</u> (taux de 60%) - 38 parties de la résine décrite dans l'Exemple 1, 2 parties du modificateur d'écoulement décrit dans l'Exemple 5, 55 parties de talc Polytal 4545 et 5 parties de TiO₂ rutile.

Le Mélange II, tout en contenant 10% de charge en plus, s'extrudait à un couple de torsion nettement moindre que le Mélange I ne contenant pas de modificateur d'écoulement.

Les pastilles extrudées montraient les propriétés suivantes d'écoulement :

PROPRIETES	<u>Mélange I</u>	<u>Mélange</u>
	(50%)	(60%)
Ecoulement de masse fondue à 410°C	0,27	0,52

30

5

10

15

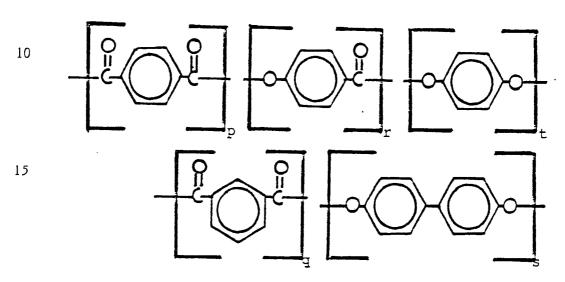
20

On a moulé ces mélanges pour former des spécimens d'essai ASTM et des plaques de 25,4 x 12,7 cm sur une machine Windsor de 180 tonnes. Le Mélange II, même s'il comportait une charge plus élevée, se moulait avec un couple de torsion moindre et avec des températures mesurées dans la masse inférieures de 10° par rapport au Mélange I ne contenant pas de modificateur d'écoulement. Les propriétés physiques résultantes étaient totalement acceptables.

Les rapports utilisés dans les exemples précédents et dans les revendications sont des rapports molaires.

REVENDICATIONS.

1. Procédé de moulage d'articles formés par des polyesters oxybenzoyliques aromatiques, caractérisé en ce qu'il comprend l'addition, à la composition de polyester oxybenzoylique aromatique, d'une petite quantité d'un modificateur d'écoulement polymère comprenant des combinaisons des unités structurales suivantes:



20

25

30

5

dans lesquelles p = 0 à 0,9; q = 0,1 à 1,00; r = 1 à 7; s = 0,3 à 1,00, et t = 0 à 0,7, avec de préférence p = 0; q = 1,0; r = 1 à 5, et s = 1,0.

- 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le modificateur d'écoulement est présent en une quantité d'environ 1 à environ 20%, de préférence d'environ 2 à environ 10%.
- 3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyester oxybenzoylique aromatique est un polyester préparé par réaction d'acide téréphtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol, ou par la réaction d'acide isophtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol, ou encore

par la réaction d'un mélange d'acides isophtalique et téréphtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que les rapports de l'acide téréphtalique, de l'acide p-hydroxybenzoïque et du biphénol sont de 1/0,1/1 à 1/15/1, notamment de 1/2/1.

5

10

25

30

5. Compositions pour le moulage d'objets, caractérisées en ce qu'elles comprennent un polyester oxybenzoylique aromatique et une petite quantité d'un modificateur d'écoulement polymère constitué par des combinaisons des unités structurales suivantes:

dans lesquelles p = 0 à 0,9; q = 0,1 à 1,00; r = 1 à 7; s = 0,3 à 1,00, et t = 0 à 0,7, avec de préférence p = 0; q = 1,0; r = 1 à 5, et s = 1,0.

- 6. Compositions suivant la revendication 5, caractérisées en ce qu'on utilise le modificateur d'écoulement en une quantité d'environ 1 à environ 20%, de préférence d'environ 2 à environ 10%.
- 7. Compositions suivant l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, caractérisées en ce que le polyester oxybenzoylique

aromatique est un polyester préparé par réaction d'acide téréphtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol, ou par réaction d'acide isophtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol, ou encore par réaction d'un mélange d'acide isophtalique et téréphtalique, d'acide p-hydroxybenzoïque et de biphénol.

8. Compositions suivant la revendication 7, caractérisées en ce que les rapports de l'acide téréphtalique, de l'acide p-hydroxybenzoïque et du biphénol sont de 1/0,1/1 à 1/15/1, notamment de 1/2/1.