

Brevet N° **8 1 6 4 1** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du **4 septembre 1979**
 Titre délivré : **21 AVR. 1979 1980**



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: RHONE-POULENC INDUSTRIES, 22, avenue Mon- (1)
taigne, à 75 PARIS 8ème, France, représentée par Monsieur
Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce quatre septembre 1900 soixante-dix-neuf (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Compositions moulables à base d'un polymère thermoplastique, (4)
de fibres de verre et d'un bis-maléimide".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Jean-Louis LOCATELLI, Les Charavalles, 10, rue de Charavelle, (5)
à 38200 VIENNE, France

2. la délégation de pouvoir, datée de PARIS le 22 juin 1979
 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 4 septembre 1979
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet déposée(s) en (7) France
 le 6 septembre 1978 (No. 78.25592) (8)

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

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes
 susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois.

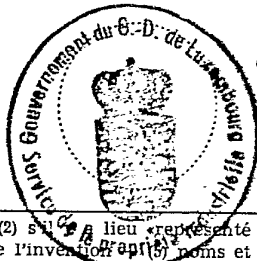
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

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

4 septembre 1979

à 15 heures



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

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) société ou lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du
 dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité
 — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois,

Brevet N° **8 1 6 4 1**
 du **4 septembre 1979**
 Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: **RHÔNE-POULENC INDUSTRIES, 22, avenue Montaigne, à 75 PARIS 8ème, France, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire** (1)

dépose ce **quatre septembre 1900 soixante-dix-neuf** (3)
 à **15** heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Compositions moulables à base d'un polymère thermoplastique, de fibres de verre et d'un bis-maléimide". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Jean-Louis LOCATELLI, Les Charavalles, 10, rue de Charavelle, à 38200 VIENNE, France (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de **PARIS** le **22 juin 1979**
 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 **4 septembre 1979**
 revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) **brevet** déposée(s) en (7) **France**
 le **6 septembre 1978 (No. 78.25592)** (8)

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

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **6** mois.

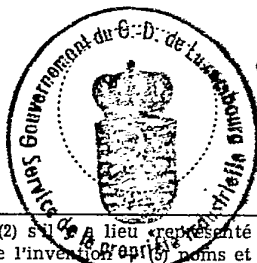
Le **mandataire**

II. Procès-verbal de Dépôt

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

4 septembre 1979

à **15** heures



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

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) société ou lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

C08L
C08K

REVENDICATION DE LA PRIORITE

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

En FRANCE

Du 6 SEPTEMBRE 1978



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : RHONE-POULENC INDUSTRIES

pour : "Compositions moulables à base d'un polymère thermoplastique
de fibres de verre et d'un bis-maléimide".



COMPOSITIONS MOULABLES A BASE D'UN POLYMERE THERMOPLASTIQUE,
DE FIBRES DE VERRE ET D'UN BIS-MALEIMIDE.

L'invention a pour objet de nouvelles compositions
5 moulables, à base de polymère thermoplastique et de fibres
de verre.

Ces compositions comprennent :

- a) un polymère thermoplastique choisi dans le groupe consti-
tué par le polystyrène et ses copolymères, le polyéthylène,
10 ne, le polytéréphtalate d'éthylène glycol et le poly-
amide-6,
- b) des fibres de verre,
- c) un bis-maléimide.

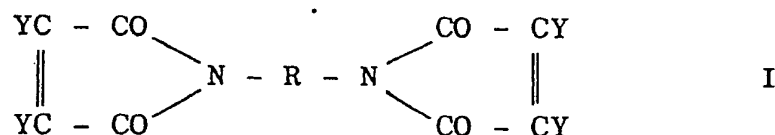
Dans ces compositions, le poids des fibres de verre
15 représente généralement de 1 à 50 % et de préférence de 10 à
40 % du mélange (M) polymère thermoplastique + fibres de
verre et le poids de bis-maléimide représente de 0,01 à 10 %
et de préférence de 0,1 à 5 % du poids du mélange (M).

L'expression copolymères du styrène désigne notamment
20 les copolymères du styrène avec l'acrylonitrile ou les terpo-
lymères acrylonitrile/butadiène/styrène. La préparation des
polymères thermoplastiques utilisables dans ces compositions
est largement décrite et ne constitue pas, en soi, un objet
de l'invention. On utilise de préférence les polymères pré-
25 sentant les caractéristiques suivantes :

- polystyrène de masse moléculaire moyenne, en poids,
comprise entre 70.000 et 700.000
- copolymères styrène/acrylonitrile, dans lesquels le rapport
30 $\frac{\text{nombre des motifs dérivés du styrène}}{\text{nombre des motifs dérivés de l'acrylonitrile}}$

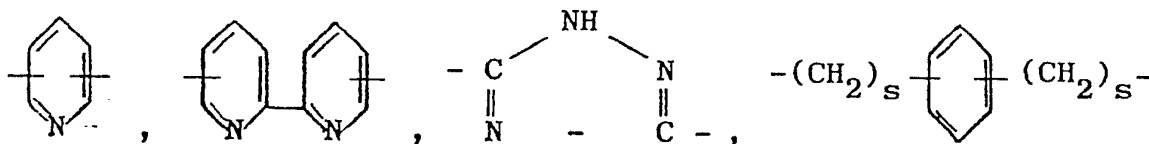
est compris entre 1/1 et 6/1, lesdits copolymères présentant une masse moléculaire moyenne, en poids, comprise entre 70.000 et 700.000

- 5 - terpolymères acrylonitrile/butadiène/styrène renfermant 4 à 20 % en poids de motifs dérivés du butadiène, le rapport des motifs dérivés du styrène et de l'acrylonitrile étant compris entre 1/1 et 6/1 (comme dans les copolymères mentionnés ci-avant), lesdits terpolymères présentant une
- 10 masse moléculaire moyenne, en poids, comprise entre 70.000 et 700.000
- polytéraphthalate d'éthylène glycol présentant une masse moléculaire moyenne, en poids, comprise entre 15.000 et 100.000
 - 15 - polyamide-6 (poly ϵ -caprolactame) présentant une masse moléculaire moyenne, en nombre, comprise entre 15.000 et 50.000
 - polyéthylène haute ou basse densité présentant une viscosité spécifique comprise entre 0,2 et 0,7 (mesure effectuée à 130°C dans la tétraline, à partir d'une solution à 0,2 %).
- 20 Le bis-maléimide peut être notamment choisi parmi les produits de formule



25 dans laquelle Y représente H, CH₃ ou Cl et le symbole R représente l'un des radicaux suivants :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comportant jusqu'à 12 atomes de carbone
- un radical cyclohexylène ou cyclopentylène
- 30 - un radical phénylène ou naphtylène
- l'un des radicaux



35 où s est égal à 1, 2 ou 3.

- un radical comprenant deux radicaux phénylène reliés entre eux par un lien valentiel simple ou par un atome ou groupe-ment tel que, notamment, -CH₂-, -O-, -C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-.

A titre d'exemples spécifiques de tels bis-imides, on

40 peut citer :

- le N,N'-éthylène-bis-maléimide
- le N,N'-cyclohexylène-bis-maléimide
- le N,N'-métaphénylène-bis-maléimide
- 5 - le N,N'-paraphénylène-bis-maléimide
- le N,N',4,4' diphénylméthane-bis-maléimide
- le N,N',4,4' diphényléther-bis-maléimide
- le N,N',4,4' diphénylsulfone-bis-maléimide
- le N,N',4,4' diphénylméthane-bis-chloromaléimide

10 Ces bis-imides peuvent être préparés par application des méthodes décrites dans le brevet américain 3.018.290 ou le brevet anglais 1.375.592.

Les fibres de verre ont, de préférence, une longueur comprise entre 100 μ et 12 mm, le diamètre des filaments uni-
 15 taires étant généralement compris entre 2 et 20 μ . On donne la préférence aux fibres de type E (tel que défini dans "Handbook of Reinforced Plastics" - Ed. 1964, p.120), dont le grammage (poids au kilomètre de fil) peut varier entre 600 et 2500 dtex. Bien que les fibres E soient considérées comme
 20 convenant particulièrement bien aux applications auxquelles sont destinées les compositions conformes à l'invention, on peut utiliser d'autres fibres de verre, soit exclusivement, soit en association avec des fibres E. L'ouvrage précité indique (pages 121-122) des exemples de telles fibres.

25 On utilise généralement dans l'invention des fibres de verre ayant reçu un traitement. D'une part ces fibres ont pu constituer des faisceaux de fibres grâce à l'emploi d'un liant. A titre d'exemples de tels liants, on peut citer l'acétate de polyvinyle, les copolymères d'éthylène et d'esters
 30 acryliques, les résines époxy, les polyéthers et polyesters aromatiques. D'autre part, les fibres peuvent être traitées au moyen d'un agent d'ensimage ou de couplage, tel que, par exemple : des composés organosiliciques tels que le vinyl-tri(éthoxy méthoxy)silane, le γ aminopropyltriéthoxysilane,
 35 le (amino-2 éthylamino)-3 propyl tri-méthoxysilane, le vinyl (méthacryloyl) tri-méthoxysilane ou des composés tels que les complexes du chrome avec de l'acide méthacrylique.

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment les constituants essentiels des compositions conformes à l'invention sont le
 40 polymère thermoplastique, les fibres de verre et le bis-

maléimide.

A titre de variantes, les compositions peuvent renfermer d'autres substances, parmi lesquelles on mentionnera :

- 5 A/ à titre de charges complémentaires, des matériaux pulvérulents, notamment mica, talc, lithopone, silice calcinée ou des matériaux sous forme de fibres, notamment fibres de carbone, fibres d'amiante, fibres de quartz, fibres de céramique ou d'autres fibres minérales.
- 10 B/ un catalyseur pouvant consister notamment en un composé peroxygéné ou un composé soufré. De préférence, ce composé soufré est choisi dans le groupe constitué par les sulfures de thiurame et les mercaptobenzothiazoles, parmi lesquels on mentionnera en particulier le disulfure de diben-
- 15 zothiazyle.

Les compositions peuvent en outre renfermer des additifs à effet spécifique, tels que des pigments, lubrifiants, ignifugeants, stabilisants, agent susceptible de modifier certaines propriétés mécaniques (module d'élasticité, résis-

20 tance au choc). A titre d'exemple d'agent de ce type, on mentionnera notamment les copolymères élastomériques à base d'éthylène et d'au moins un autre monomère oléfinique, ces copolymères présentant une structure essentiellement amorphe (taux de cristallinité inférieur à 15 %) et une viscosité

25 Mooney ML-4 norme NF T 43005 comprise entre 20 et 120 à 121°C.

Les compositions peuvent être préparées par simple mélange des divers constituants. Selon une technique préférée, on opère en deux étapes : on mélange, en premier lieu, le polymère thermoplastique, le bis-maléimide, et, le cas

30 échéant, le catalyseur puis, après homogénéisation du mélange, introduit les fibres de verre et, le cas échéant, les autres additifs mentionnés précédemment en poursuivant l'opération d'homogénéisation. Ces opérations sont généralement effectuées à température ambiante (de 15 à 30°C). La composition

35 ainsi préparée peut ensuite être moulée directement par compression à une température comprise entre 160 et 280°C sous une pression comprise entre 100 et 400 bars, ou être extrudée à une température comprise entre 160 et 280°C, puis granulée et moulée par compression ou injection à une tempé-

40 rature comprise entre 160 et 280°C et sous une pression

comprise entre 100 et 1500 bars. Cette seconde technique est habituellement utilisée du fait de la facilité de mise en oeuvre qu'elle apporte.

5 Les articles préparés à partir des compositions conformes à l'invention présentent un ensemble de propriétés intéressantes. Ils sont remarquables notamment en ce qui concerne la résistance en flexion et la résistance au choc. Les méthodes de détermination de ces propriétés sont indiquées
10 plus loin.

Du fait de ces propriétés, les compositions selon l'invention conviennent particulièrement pour la réalisation de pièces utilisées dans l'industrie de l'automobile (radiateurs, bacs d'accumulateurs, ventilateurs), pour la fabrication
15 d'ébauches pour usinage en remplacement d'alliages légers.

Les exemples suivants, illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 :

On homogénéise sur rouleaux durant 15 minutes à 25°C
20 un mélange constitué par 69 parties (en poids) de polystyrène en poudre et 1 partie de N,N',4,4' diphénylméthane-bis-maléimide. Le polystyrène présente une masse moléculaire moyenne en poids de 230.000. On introduit ensuite dans le mélange 30 parties de fibres de verre. Ces fibres de verre,
25 de longueur moyenne de 6 mm, sont liées au moyen d'un polyéther aromatique et traitées (agent de couplage) avec du γ amino-propyltriéthoxysilane. On prolonge d'une minute l'homogénéisation sur rouleaux.

Ce mélange est introduit dans une extrudeuse monovis
30 présentant les caractéristiques suivantes : longueur de la vis 400 mm, diamètre de la vis 20 mm, taux de compression 3,5, diamètre de la filière 3 mm. L'extrusion est effectuée avec un gradient de température de 180-200-180°C (filière). Le jonc obtenu est granulé. Ces granulés sont mis en forme par injection
35 à 180°C sous une pression de 300 bars.

Les résultats des tests effectués sur les articles obtenus dans tous les exemples sont indiqués dans le tableau qui suit l'exemple 8.

EXEMPLE 2 :

40 On renouvelle l'essai de l'exemple 1 en utilisant 67

parties de polystyrène et 3 parties du même bis-maléimide.

EXEMPLES 3 et 4 :

On renouvelle les essais des exemples 1 et 2 en utilisant du polyamide 6 au lieu du polystyrène (respectivement 69 parties de polyamide/1 partie de bis-maléimide (ex. 3) et 67 parties de polyamide/3 parties de bis-maléimide (ex. 4).

Le polyamide présente une masse moléculaire moyenne, en nombre, de 25.000.

Les conditions de transformation (température de l'extrusion, température et pression de l'injection) sont également indiquées dans le tableau.

EXEMPLES 5 et 6 :

On renouvelle les essais des exemples 1 et 2 en utilisant, à la place du polystyrène, les mêmes quantités de polytéréphtalate d'éthylène glycol.

Ce polyester présente une masse moléculaire moyenne, en poids, de 30.000.

Les conditions de transformation sont indiquées dans le tableau.

EXEMPLES 7 et 8 :

On renouvelle les essais des exemples 1 et 2, en utilisant, à la place du polystyrène, les mêmes quantités de polyéthylène.

Ce polyéthylène - basse densité - présente une viscosité spécifique de 0,24 (mesure effectuée à 130° dans la tétraline à 0,2 %).

Les conditions de transformation sont indiquées dans le tableau.

Dans ce tableau, on donne, à titre de comparaison, les valeurs obtenues sur des articles préparés à partir de compositions ne renfermant que le polymère thermoplastique et les fibres de verre.

h

Exemples	Témoïn: 1	2	Témoïn: 3	4	Témoïn: 5	6	Témoïn: 7	8
Nature du polymère	Polystyrène		Polyamide 6		Polyester 2 GT		Polyéthylène	
Taux de bis maléimide (en %)	0	1	3	0	1	3	0	1
Propriétés								
Rf à 25°C kg/mm2 (a)	11,9	15,1	14,7	20,7	22,4	21,4	6,5	8,4
Mf à 25°C kg/mm2 (b)	431,6	534,5	507,5	490,2	461,9	435,6	435,6	514,9
R choc à 25°C kgcm/cm3 (c)	7,5	10,7	12,0	35,8	42,5	41,8	4,35	5,15
Conditions de mise en oeuvre								
t°C extrusion	180 - 200 - 180		240 - 260 - 235		240 - 260 - 255		175 - 190 - 180	
t°C injection/pression	180°C / 300 bars		240°C / 300 bars		240°C / 300 bars		210°C / 300 bars	

(a) norme ASTM D 790-63

(b) norme ASTM D 790-63 (distance entre appuis : 25,4 mm)

(c) norme NF T 51017 (choc izod - éprouvette non entaillée)

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

5 1. Compositions moulables, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- a) un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par le polystyrène et ses copolymères, le polyéthylène, le polytéréphtalate d'éthylène glycol et le polyamide-6
- 10 b) des fibres de verre
- c) un bis-maléimide.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que les constituants sont présents dans les proportions suivantes : le poids des fibres de verre représente 1 à 50 %
15 du poids du mélange (M) polymère thermoplastique + fibres de verre et le poids du bis-maléimide représente de 0,01 à 10 % du poids dudit mélange (M).

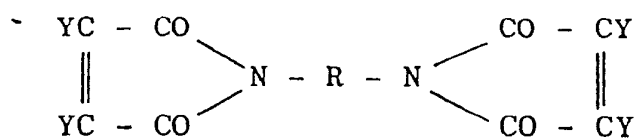
3. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que le polymère thermoplas-
20 tique est du polystyrène, un copolymère styrène/acrylonitrile ou un terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène, la masse moléculaire moyenne en poids dudit polymère étant comprise entre 70.000 et 700.000.

4. Compositions selon l'une quelconque des revendica-
25 tions 1 ou 2, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique est du polytéréphtalate d'éthylène glycol dont la masse moléculaire moyenne, en poids, est comprise entre 15.000 et 100.000.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendica-
30 tions 1 ou 2, caractérisées en ce que le polymère thermoplastique est du polyamide-6 dont la masse moléculaire moyenne, en nombre, est comprise entre 15.000 et 50.000.

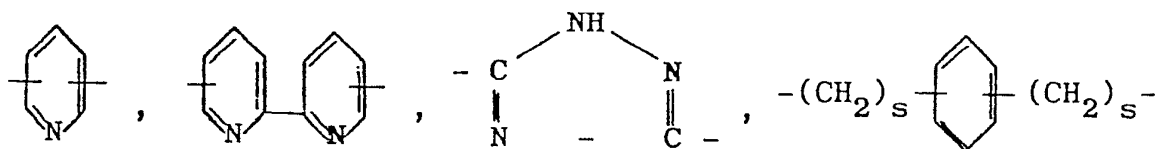
6. Compositions selon l'une quelconque des revendica-
tions 1 ou 2, caractérisées en ce que le polymère thermoplas-
35 tique est du polyéthylène dont la viscosité spécifique est comprise entre 0,2 et 0,7 (mesure effectuée à 130° dans la tétraline, à partir d'une solution à 0,2 %).

7. Compositions selon l'une quelconque des revendica-
tions 1 à 6, caractérisées en ce que le bis-maléimide est
40 choisi parmi les produits de formule :



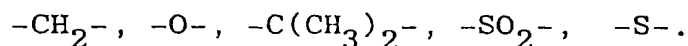
5 dans laquelle Y représente H, CH₃ ou Cl et le symbole R représente l'un des radicaux suivants :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comportant jusqu'à 12 atomes de carbone
- un radical cyclohexylène ou cyclopentylène
- 10 - un radical phénylène ou naphthylène
- l'un des radicaux



15 où s est égal à 1, 2 ou 3.

- un radical comprenant deux radicaux phénylène reliés entre eux par un lien valentiel simple ou par un atome ou groupe-ment tel que, notamment



20

8. Articles fabriqués à partir des compositions définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.