

Brevet N° **82666**
du **29.07.1980**
Titre délivré : **24 OCT. 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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., 8480 Beverly Boulevard, (1)
Los Angeles, CA 90048, E.U.A., représentée par
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, agissant en (2)
qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-neuf juillet mil neuf cent quatre-vingt(3)
à 15.00 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 :

Ustensiles utilisables au four et leur utilisation. (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Los Angeles, CA le 27 mai 1980

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 vingt-neuf juillet mil neuf cent quatre-vingt.

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Michael Erchak, 289 Brookmere Court, Ridgewood, NJ 07450, (5)
EUA

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) E.U.A.

le dix septembre mil neuf cent soixante dix-neuf sous le (8)
no. 073.978

au nom de Michael Erchak. (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

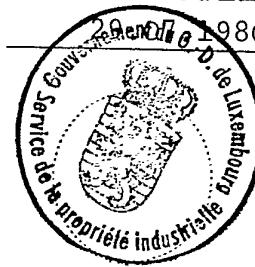
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire

Waxweiler

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 :



à 15.00 heures

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

A. 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a 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° **82666**
du 29.07.1980
Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



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., 8480 Beverly Boulevard, (1)
Los Angeles, CA 90048, E.U.A., représentée par
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg, agissant en (2)
qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-neuf juillet mil neuf cent quatre-vingt(3)
à 15.00 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)

Ustensiles utilisables au four et leur utilisation.

2. la délégation de pouvoir, datée de Los Angeles, CA le 27 mai 1980

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 vingt-neuf juillet mil neuf cent quatre-vingt.

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Michael Erchak, 289 Brookmere Court, Ridgewood, NJ 07450, (5)
EUA

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) E.U.A.
le dix septembre mil neuf cent soixante dix-neuf sous le (8)

no. 073.978

au nom de Michael Erchak (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

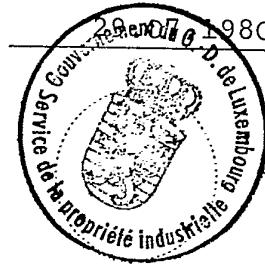
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois. (11)

Le mandataire

Waxweiler

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 :



à 15.00 heures

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

E.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a 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
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDICATION DE PRIORITÉ

L- 2535

Dépôt de la demande de brevet

en E.U.A.

du 10 septembre 1979 sous le numéro 073.978

MEMOIRE DESCRIPTIF

DEPOSE A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE BREVET D'INVENTION

AU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

DART INDUSTRIES INC.

par:

USTENSILES UTILISABLES AU FOUR ET
pour: LEUR UTILISATION.

"USTENSILES UTILISABLES AU FOUR ET LEUR UTILISATION"

La présente invention est relative à des ustensiles utilisables au four et à leur utilisation.

Il est bien connu que certaines matières plastiques ont trouvé des applications dans le domaine des ustensiles utilisables au four. A titre d'exemple, on a utilisé du polyméthylpentène pour fabriquer des plateaux moulés par injection que l'on peut employer dans la préparation d'aliments. On a également utilisé les polysulfones dans des applications de traitement d'aliments. Toutefois, on n'a trouvé aucune matière satisfaisante présentant un intérêt sur les larges gammes de conditions et d'exigences que l'on rencontre quand il s'agit de prévoir des récipients de cuisson ou ustensiles utilisables au four, que l'on puisse utiliser aussi bien dans des fours thermiques que dans des fours à micro-ondes.

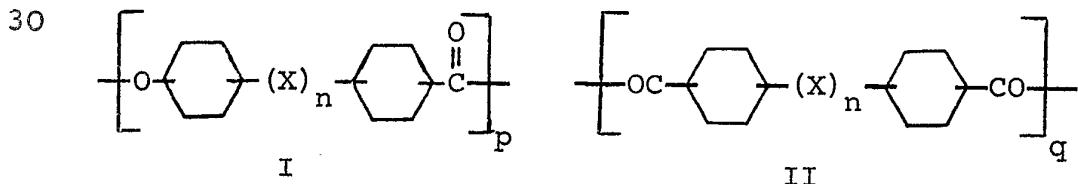
En plus de la nécessité évidente de pouvoir disposer d'une matière capable de résister aux températures rencontrées avec les sources thermiques utilisées pour la cuisson, il faut prévoir une matière pouvant présenter une combinaison remarquable d'un certain nombre d'autres caractéristiques avant de pouvoir l'utiliser avec succès dans la fabrication d'ustensiles utilisables au four, c'est-à-dire des ustensiles que l'on puisse utiliser dans la préparation d'aliments. Une telle matière doit présenter de bonnes propriétés électriques. Elle doit être capable de subir des chocs thermiques sévères **car** des ustensiles préparés en utilisant une telle matière doivent pouvoir subir des conditions passant d'une température extrêmement basse à une température très élevée en des périodes relativement courtes de temps. Une telle matière doit présenter une bonne dureté et une bonne résistance aux chocs, tout en

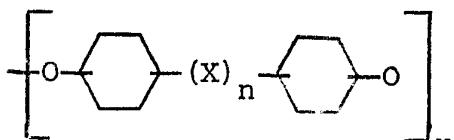
présentant une résistance élevée à la traction et à la flexion. Elle doit également être résistante à l'eau bouillante et aux effets néfastes résultant de l'immersion dans des détergents.

5 Dans le domaine des propriétés en rapport avec les aliments, la matière doit impartir aux ustensiles fabriqués en l'utilisant, une résistance à la salissure par toute une série de matières alimentaires. Cette matière doit en outre former une surface présentant de bonnes propriétés de non-adhérence et elle doit permettre un enlèvement facile des aliments contenus dans des ustensiles fabriqués en une telle matière. Celle-ci ne doit pas émettre ou libérer des matières volatiles quelconques et elle ne doit pas comporter de 10 constituants extractibles quelconques. Outre que cette matière doit répondre à toutes les exigences précédentes, les ustensiles fabriqués en l'utilisant doivent 15 présenter un aspect agréable.

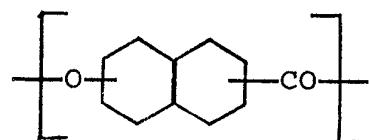
20 Suivant l'invention, des ustensiles utilisables au four, répondant aux exigences strictes du domaine des récipients de cuisson, sont fabriqués au départ d'une matière plastique à base de polyesters totalement aromatiques, plus particulièrement à base de polyesters oxybenzoyliques.

25 Les polyesters totalement aromatiques utilisés suivant la présente invention consistent en combinaisons d'unités structurales répondant à l'une ou plusieurs des formules suivantes :

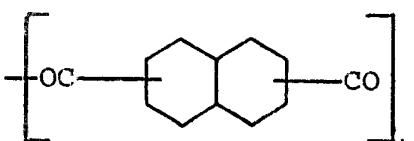




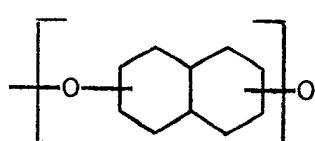
III



TV



V



VI

10 dans lesquelles X représente O, S, -C-, NH, ou SO_2 , et
n est égal à 0 ou 1, le total des nombres entiers
 $p+q+r+s+t+u$ dans les fragments présents étant d'environ
3 à environ 800.

Des combinaisons des unités structurales précédents englobent la réunion du groupement carbonyle des formules I, II, IV et V avec le groupement oxy des formules I, III, IV et VI. Dans la plupart des combinaisons générales, toutes les unités structurales des formules précédentes peuvent exister dans un seul copolymère. La forme de réalisation la plus simple serait constituée par des homopolymères des unités I ou IV. D'autres combinaisons englobent des mélanges des unités II et III, des unités II et VI, des unités III et V, des unités V et VI, et des unités I et IV.

La localisation des groupements fonctionnels sera de préférence les positions para (1,4). Ces groupements fonctionnels peuvent également être loc lisés en position ortho (1,2) l'un par rapport à l'autre. En ce qui concerne le fragment de naphtalène, les localisations les plus avantageuses des groupements fonctionnels sont 1,4 ; 1,5 et 2,6. De tels groupements peuvent également se trouver dans la position ortho l'un par rapport à l'autre.

Les symboles p, q, r, s, t et u sont des nombres

entiers et désignent le nombre de fragments existant dans le polymère. Le total ($p+q+r+s+t+u$) peut varier de 30 à 800 et, lorsqu'il existe, le rapport q/r , q/u , t/r , t/u , $q+t/r$, $q+t/r+u$ et $t/r+u$ peut varier d'environ 5 10/11 à environ 11/10, le rapport tout particulièrement préférable étant de 10/10.

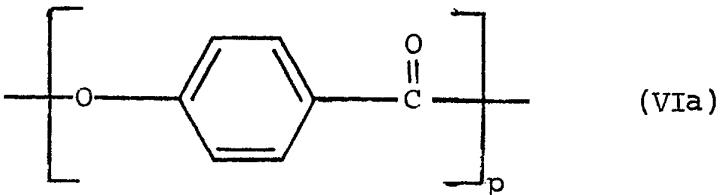
Des exemples de matières à partir desquelles on peut obtenir les fragments de la formule I sont l'acide p-hydroxybenzoïque, le p-hydroxybenzoate de phényle, 10 l'acide p-acétoxybenzoïque et le p-acétoxybenzoate d'isobutyle. Les matières au départ desquelles les fragments de formule II peuvent s'obtenir sont l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, le téréphthalate de diphenyle, l'isophthalate de diéthyle, le téréphthalate de méthyl- 15 éthyle et le semi-ester isobutylique d'acide téréphthalique. Parmi les composés au départ desquels on peut obtenir le fragment de la formule III, on peut citer le p,p'-bisphénol, le p,p'-oxybisphénol, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le résorcinol et l'hydroquinone. Des expériences montreront lesquelles parmi ces matières conviendront également pour fournir les fragments des formules VI-VIII.

Des exemples de monomères représentés par la formule IV sont l'acide 6-hydroxy-1-naphtoïque, l'acide 25 5-acétoxy-1-naphtoïque et le 5-hydroxy-1-naphtoate de phényle. Des monomères représentés par la formule V sont l'acide 1,4-naphtalènedicarboxylique, l'acide 1,5-naphtalènedicarboxylique et l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. On peut également utiliser les esters diphenyliques ou les chlorures de dicarbonyle de ces acides. 30 Des exemples de monomères représentatifs de la formule VI sont le 1,4-dihydroxynaphtalène, le 2,6-diacétoxy-naphtalène et le 1,5-dihydroxynaphtalène.

On préfère plus particulièrement pour la mise en oeuvre de la présente invention, les matières plastiques à base de polyesters oxybenzoyliques.

5 Les polyesters oxybenzoyliques intéressants dans le cadre de la présente invention sont ceux qui, d'une façon générale, comportent des unités structurales de formule VI :

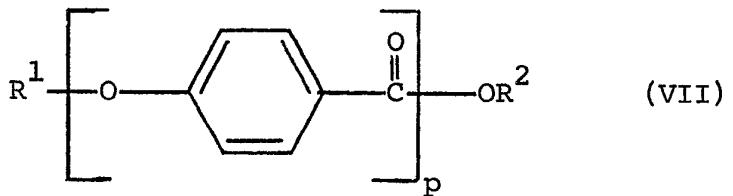
10



dans laquelle p a une valeur d'environ 3 à environ 600.

Une classe préférée de polyesters oxybenzoyliques comprend les polyesters répondant à la formule VII :

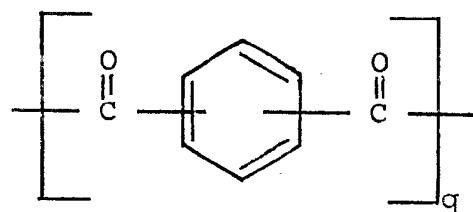
15



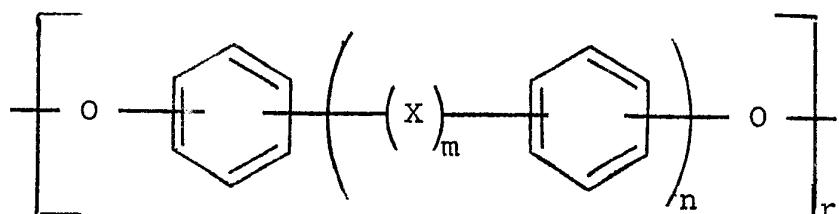
15 dans laquelle R¹ est un membre du groupe comprenant le radical benzoyle, les radicaux alkanoyles inférieurs ou de préférence hydrogène, R² représente l'hydrogène, le radical benzyle, un radical alkyle inférieur ou de préférence le radical phényle, et p est un nombre entier d'une valeur de 3 à 600, de préférence de 20 30 à 200. Ces valeurs de p correspondent à un poids moléculaire d'environ 1000 à 72.000, de préférence de 3.500 à 25.000. La synthèse de ces polyesters a été décrite de façon plus détaillée dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 619.577 du 1^{er} mars 1967, dont il est question dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.668.300.

30 Une autre classe préférée de polyesters oxybenzoyliques comprend les copolyesters d'unités structurales des formules VII, VIII et IX :

5 (VIII)



5 (IX)

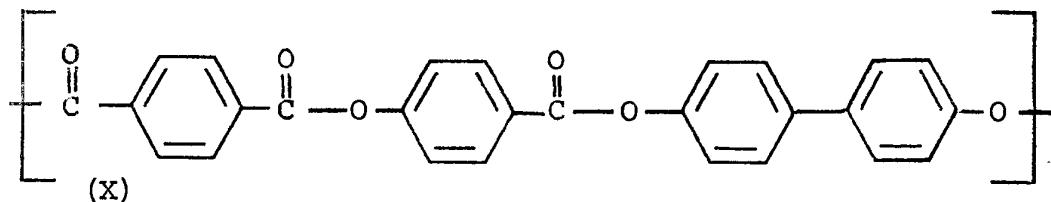


10 dans lesquelles X représente - O ou - SO_2 - , m est égal à 0 ou 1, n est égal à 0 ou 1, q/r = 10/15 à 15/10, p/q = 1/100 à 100/1, p + q + r = 3 à 600, de préférence 20 à 200. Les groupes carbonyles du fragment de formule I ou III sont liés aux groupes oxy d'un fragment de formule I ou IV ; les groupes oxy du fragment de formule I ou IV sont liés aux groupes carbonyles du fragment de formule I ou III.

15

Les copolyesters préférés sont ceux qui comportent les unités structurales de formule X :

20



25 La synthèse de ces polyesters a été décrite de façon détaillée dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 828.484.

30 Les polyesters intéressants dans le cadre de la présente invention peuvent également être modifiés chimiquement par divers moyens, par exemple par inclusion dans ces polyesters, de réactifs monofonctionnels, comme l'acide benzoïque, ou de réactifs trifonctionnels ou d'une fonctionnalité supérieure, comme l'acide trimésique ou le chlorure cyanurique. Les noyaux de benzène

de ces polyesters sont de préférence non substitués mais ils peuvent être substitués par des substituants n'intervenant pas, dont des exemples sont notamment les halogènes, comme le chlore ou le brome, les groupements 5 alkoxy inférieurs, tels qu'un groupement méthoxy, et les groupements alkyles inférieurs, tels qu'un groupement méthyle.

Les polyesters oxybenzoyliques intéressants dans le cadre de la présente invention peuvent s'utiliser avec diverses charges de types et en des quantités qui n'influencent pas fortement les propriétés désirées. Des exemples de charges appropriées sont notamment les fibres de verre, le polytétrafluoréthylène, les pigments et les polyimides.

15 L'invention sera plus complètement illustrée encore grâce aux Exemples suivants dans lesquels tous les pourcentages et toutes les parties sont donnés en poids à moins d'indications contraires. Ces exemples non limitatifs illustrent certaines formes de mise en oeuvre de l'invention, destinées à montrer comment il faut mettre l'invention en oeuvre, tout en illustrant 20 le meilleur mode envisagé pour une telle mise en oeuvre.

Exemple 1

25 On charge 250 g d'un mélange comprenant 40% de o-terphényle et 60% de m-terphényle dans un ballon à fond rond, à quatre cols, pourvu d'un agitateur, d'un conduit d'admission d'azote, d'un thermomètre et d'une colonne de distillation menant à un condenseur. La 30 colonne de distillation comporte extérieurement un enroulement d'un fil chauffant formant résistance électrique afin de pouvoir chauffer cette colonne, tandis qu'une enveloppe de chauffage est prévue pour chauffer le bal-

lon et son contenu. Le contenu du ballon est fondu par chauffage jusqu'à environ 60°C, puis on ajoute 68 g d'acide p-acétoxybenzoïque avec agitation. La totalité de la condensation est réalisée avec une agitation constante et avec une lente circulation d'azote à travers le ballon pour créer une atmosphère non oxydante. La colonne de distillation est chauffée jusqu'à environ 120°C et le mélange se trouvant dans le ballon est chauffé jusqu'à environ 340°C, une précipitation de polyester commençant à se produire à environ 300°C. La température de la colonne de distillation est alors élevée jusqu'à environ 180°C pour éviter un reflux du distillat et/ou sa solidification dans cette colonne de distillation, et le mélange de trouvant dans le ballon est maintenu à environ 340°C pendant environ 12 heures. On récolte un total de 25,5 g de distillat, consistant principalement en acide acétique, le restant étant formé essentiellement d'un milieu de transfert de chaleur liquide terphénylique. On a observé que l'on récolte 25 g de ce distillat en 35 minutes après que la température de 340°C a été atteinte, ce qui indique que la polymérisation se rapproche déjà d'un caractère complet dans les limites de cette période.

Le mélange résultant est refroidi à 80°C, en devenant tout à fait visqueux. On ajoute lentement environ 200 ml d'acétone et on filtre le mélange pour récupérer le précipité de polyester. On extrait celui-ci durant la nuit avec de l'acétone dans un extracteur de Soxhlet pour séparer tout milieu de transfert de chaleur liquide terphénylique résiduaire quelconque et on sèche ensuite sous vide pendant 3 heures à 110°C. On obtient une production de 43 g (rendement de 96% du rendement théorique) d'une poudre de polyester p-oxybenzoylique.

Ce produit est infusible et, lorsqu'on le maintient à 400°C dans l'air, il montre une perte de poids de 0,83% seulement par heure. Une analyse thermique différentielle montre une réaction endothermique 5 durant chauffage à 329-343°C, avec un pic à 336°C, et une réaction exothermique correspondante durant le refroidissement, ce qui met en évidence une transition cristalline réversible. Cette transition réversible est également mise en évidence par un changement marqué 10 qui se produit dans le diagramme de rayons X (poudre) lors d'un chauffage du produit jusqu'à environ 340°C, le diagramme initial existant à nouveau lors du refroidissement.

Dans le diagramme de rayons X (diagramme de 15 poudre) du produit à température ambiante, en utilisant un rayonnement K-alpha de cuivre monochromatique, le grand nombre et la netteté des lignes de diffraction indiquent que le polyester est très cristallin.

L'utilisation d'un milieu de transfert de 20 chaleur liquide est essentielle pour le procédé utilisé. Ce liquide doit être inerte, c'est-à-dire qu'il ne doit pas être réactif avec le monomère d'acide p-acétoxybenzoïque et les produits de condensation de celui-ci sous les conditions utilisées. Ce liquide doit également 25 être d'un point d'ébullition élevé, ce point d'ébullition élevé , sous les conditions utilisées, atteignant au moins la température la plus élevée à laquelle le mélange de réaction est chauffé, en étant de préférence un peu plus élevée de manière à 30 pouvoir éviter un reflux. Il sera évident que le milieu de transfert de chaleur ne doit pas nécessairement être un liquide à la température ambiante mais qu'il devrait de préférence avoir un point de fusion

inférieur à celui du monomère (environ 180°C). On a trouvé qu'une grande quantité de matières conviennent comme milieux de transfert de chaleur liquides, notamment le o-terphényle, le m-terphényle, le p-terphényle et des mélanges de deux ou plus de ceux-ci, des terphényles partiellement hydrogénés, tels que ceux qui sont disponibles sur le marché sous la dénomination commerciale Therminol 66 (marque déposée), et un mélange eutectique de 73,5% d'oxyde de diphenyle et de 26,5% de diphenyle, par exemple le mélange disponible sur le marché sous le nom de milieu de transfert thermique Dowtherm A (marque déposée). D'autres milieux de transfert de chaleur liquides appropriés sont les diphenoxibiphényles et leurs mélanges, tels que décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.406.207.

Exemple 2

Cet exemple illustre la synthèse d'un copolymère intéressant suivant la présente invention.

On a combiné les quantités suivantes d'ingrédients :

Type	Ingrédients	Quantité	
		g	moles
A	Acide p-hydroxybenzoïque	138	1
B	Acétate de phényle	170	1,25
25 C	Therminol 77	500	--
D	Téréphthalate de diphenyle	318	1
E	Acide chlorhydrique	--	--
F	Hydroquinone	111	1,01
G	Therminol 77	500	--

30 Les types d'ingrédients A - D sont chargés dans un ballon à fond rond, à quatre cols, pourvu d'un thermomètre, d'un agitateur, d'un conduit combiné d'ad-

mission d'azote et de HCl, et d'un conduit de sortie relié à un condenseur. On fait passer lentement de l'azote à travers le conduit d'admission. Le ballon et son contenu sont chauffés à 180°C, puis on fait 5 barboter du HCl à travers le mélange. La température de la colonne de sortie est maintenue à 110-120°C par un chauffage extérieur durant la réaction d'échange d'ester entre l'acide p-hydroxybenzoïque et l'acétate de phényle.

10 Le ballon et son contenu sont soumis à agitation à 180°C pendant 6 heures, puis on arrête l'admission de HCl, la température de la colonne de sortie est élevée à 180-190°C et le mélange est agité à 220°C pendant 3,5 heures. A ce stade, on a récolté 159 g de 15 distillat dans le condenseur. Le type d'ingrédient F est ensuite ajouté et la température est augmentée graduellement de 220°C jusqu'à 320°C sur une période de 10 heures (10°C/heure). On poursuit l'agitation à 320°C pendant 16 heures et ensuite pendant 3 heures supplémentaires à 340°C pour former une pâte. La quantité totale de distillat, consistant en phénol, acide acétique et acétate de phényle, s'élève à 384 g. Le type d'ingrédient G est ajouté et on laisse refroidir le mélange de réaction jusqu'à 70°C. On ajoute de l'acétone (750 ml) 20 et on filtre la pâte, on extrait les matières solides dans un appareil Soxhlet avec de l'acétone pour séparer les types d'ingrédients C et G. Les matières solides sont séchées sous vide à 110°C pendant la nuit, puis on récupère, sous forme d'une poudre granulaire, le copolyester résultant (320 g ; rendement de 89,2% du rendement théorique).

25 30

Les polyesters oxybenzoyliques, dont il a été question d'une façon générale dans la partie préliminaire

re de la présente description et qui sont illustrés plus particulièrement dans les Exemples 1 à 5, peuvent être moulés suivant des techniques traditionnelles pour produire des ustensiles utilisables au four suivant la présente invention. On peut y incorporer des additifs, tels que ceux traditionnellement utilisés dans des compositions de moulage, avant moulage de ces polyesters aux formes voulues. Dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique Nos 3.884.876 et 3.980.749, on a décrit des procédés de moulage pour des polyesters oxybenzoyliques, que l'on pourrait adapter à la fabrication d'ustensiles utilisables au four.

Exemple 3

On mélange ensemble 518 parties d'acide isophtalique, 1.557 parties d'acide téraphthalique, 5.175 parties d'acide para-hydroxybenzoïque, 6.885 parties d'anhydride acétique et 2.325 parties de p,p'-bisphénol, et on soumet ce mélange au reflux pendant 17 heures à une température d'environ 180°C, puis on remplace le condenseur à reflux par une colonne de distillation et la température est élevée à 345°C sur une période de 1,25 heure. Le mélange de réaction est agité durant toute la période de chauffage, cette agitation étant particulièrement active durant la période pendant laquelle la température est en cours d'élévation jusqu'à 345°C. La production de polymère est de 8.020 parties et on récupère 8.010 parties de distillat. Le contenu du récipient de réaction est enlevé, refroidi et broyé jusqu'à une dimension de particules de l'ordre de 0,097 à 0,84 mm. La résine obtenue est d'un poids moléculaire de l'ordre de 5.000 à 20.000, avec un poids moléculaire moyen se situant à peu près au milieu de cette gamme. On estime que le produit est cristallin à raison d'en-

viron 50%.

Les particules de résine sont maintenues sous vide, par exemple à une température élevée et à une pression absolue d'environ 100 mm de Hg pendant 8 heures 5 et on les récupère sous forme d'une poudre granulaire.

Exemple 4

On combine les quantités suivantes d'ingrédients:

Type	Ingrédients	Quantité	
		g	moles
10 A	Acide téréphthalique	291	1,75
B	Acide p-hydroxybenzoïque	483	3,50
C	p,p'-bisphénol	325	1,75
D	Anhydride acétique	755	7,40

15 On chauffe les types d'ingrédient A-D jusqu'à 145°C et on soumet au reflux pendant la nuit. Le condenseur à reflux est ensuite séparé et on le remplace par une colonne de distillation. On chauffe le mélange avec agitation à raison de 20°C/heure jusqu'à 300°C et 20 on retire ensuite le contenu du réacteur. A ce stade, on récolte 92-94% environ du rendement théorique d'acide acétique. On broie le prépolymère et on traite ensuite comme dans le cas de l'Exemple 3, en utilisant une température d'environ 250-350°C.

25 Exemple 5

Type	Ingrédients	Quantité	
		g	moles
A	Acide p-hydroxybenzoïque	276	(2,00)
B	Chlorure de téréphthaloyle	203	1,0
C	Acide trimésique	8,4	0,040
30 D	Therminol 66	1274	
E	p,p'-bisphénol	186	1,0
F	Anhydride acétique	224,6	2,2

On chauffe les types d'ingrédient A-D jusqu'à 130°C et on les maintient à cette température pendant 1 heure. La réaction est exothermique et on doit veiller à maintenir la température à 130°C. Le contenu 5 est ensuite chauffé à 155°C pendant 1 heure et à 180°C pendant 4 heures. On refroidit ensuite le mélange à 150°C et on ajoute le type d'ingrédient E, de sorte que la température est encore réduite jusqu'à 140°C. On ajoute alors l'ingrédient F. On traite ce mélange au 10 reflux pendant 1 heure à 155°C et on remplace le condenseur à reflux par une colonne de distillation. Tandis qu'on distille l'acide acétique formé, le contenu du réacteur est chauffé jusqu'à 330°C et maintenu à cette température pendant 3 heures. Le polymère en suspension 15 est refroidi jusqu'à 250°C et on fait passer le mélange à travers un filtre. La matière solide est traitée avec du trichloréthylène pour séparer le fluide de transfert de chaleur. La poudre séchée est ensuite encore traitée sous vide comme dans le cas de l'Exemple 3.

20 Pour démontrer le caractère très intéressant des polyesters oxybenzoyliques pour la fabrication d'ustensiles utilisables au four, on a procédé aux essais suivants divers ustensiles en matière plastique, tels que des bols, des tasses, etc., que l'on a fabriqué 25 utilisant des polyesters oxybenzoyliques, des polysulfones, du téréphthalate de polyéthylène, du polypropylène, du polycarbonate et un polyester thermodurcissable.

Exemple 6

30 Essai au four thermique (électrique) "sans charge"

On place l'objet en matière plastique dans un récipient de verre sur la tablette se trouvant à environ 14 cm du fond du four. La température du four est réglée

et on assure le chauffage de ce four à partir de la température ambiante. On laisse séjourner l'objet en matière plastique pendant 0,5 heure dans le four ou jusqu'à défaillance, si ceci se produit plus tôt.

5 On a noté les résultats suivants. Une coupelle découpée d'un bac pour petits pains au lait, fabriqué en utilisant une résine de polyester thermodurcissable émettait une odeur dans les 15 minutes et commençait à fumer dans les 30 minutes à une température de four de 10 210°C. Une bande d'environ 5 cm découpée d'une poêle à bacon, fabriquée en résine de polysulfone, se ramollissait dans les 15 minutes et se déformait totalement à une température de four de 210°C. Une bande d'environ 15 5 cm découpée d'une poêle de grillage fabriquée en une résine de polycarbonate se ramollissait, s'affaissait et se déformait totalement dans les 10 minutes à une température de four de 210°C. Un bol fabriqué en une résine de polypropylène fondait à l'état plat dans les 10 minutes à une température de four de 210°C. Une cocotte 20 fabriquée en téréphthalate de polyéthylène commençait à fumer dans les 5 minutes et émettait une odeur décelable mais ne se déformait pas dans les 30 minutes à une température de 210°C. Un bol fabriqué en un polyester oxybenzoylique suivant la présente invention ne montrait 25 aucun signe de dégât après 1 heure à une température de four de 260°C.

Exemple 7

Four à micro-ondes - Essai "sans charge"

Pour mener un tel essai, on a placé l'objet en 30 matière plastique au centre du four à micro-ondes, directement sur la tablette de verre. L'objet en matière plastique a été chauffé à pleine puissance pendant 20 minutes ou jusqu'à défaillance si celle-ci se produi-

sait plus tôt.

On a obtenu les résultats suivants. Une coupelle découpée d'un bac pour petits pains au lait, fabriqué en utilisant un polyester thermodurcissable avec 5 charges, émettait une légère odeur dans les 17 minutes, mais ne montrait à part cela pas de signe de dégât. Un plateau à gâteaux d'environ 23 cm, fabriqué en polypropylène, ne montrait pas de dégât à part un ramollissement à sa base, là où le rebord était en contact avec 10 la tablette de verre chaude. Une coupelle découpée d'un bac pour petits pains au lait, fabriqué en té-réphthalate de polyéthylène, présentait un trou brûlé dans son côté et dans sa base dans les 11 minutes. Un râtelier de rôtissage, fabriqué en une résine de polycarbonate, montrait une tache de déformation, d'un diamètre d'environ 2,5 cm, au milieu du râtelier. Une rôtissoire à bacon, fabriquée en une résine udel de polysulfone n'a montré aucun dégât de type quelconque. Un bol fabriqué en une résine udel claire de polysulfone a 15 montré une décoloration de la surface de base du bol. Un bol fabriqué en un polyester oxybenzoylique n'a montré aucun signe de dégât de type quelconque. 20

Exemple 8

Essai de résistance à l'huile au four à micro-ondes

25 Pour réaliser cet essai, on a versé une couche d'huile Wesson dans le récipient en matière plastique. Ce dernier a été placé au centre de la tablette de verre du four à micro-ondes. Après des périodes de temps variables sous une énergie élevée de chauffage, on a retiré le récipient et on a procédé à son examen.

On a noté les résultats suivants. Un bol fabriqué en une résine de polypropylène a montré des rayures en dessous du niveau d'huile dans les 6 minutes (fortes

rayures après 9 minutes). Après lavage, il s'est avéré qu'il s'agissait de boursouflures s'enlevant facilement par pelage en bandes fibreuses. Un bol fabriqué en une résine de polysulfone a montré des rayures facilement 5 visibles en dessous du niveau d'huile dans les 6 minutes. Après lavage, on a observé des boursouflures, des craquelures et une tache "brûlée" au fond du bol. Une cuvette découpée dans un bac à petits pains, fabriqué en téréphtalate de polyéthylène, a montré, après 5 10 minutes d'exposition, un éclatement à la jonction de la paroi latérale avec le fond, cet éclatement permettant l'écoulement de l'huile. Un léger assombrissement en dessous du niveau d'huile résistait au savon et à l'eau. Un bol fabriqué en un polyester oxybenzoylique n'a montré aucun dégât observable après 20 minutes. On pouvait laver ce bol et il ne restait pas de tache. 15

Exemple 9

Essai de congélation et de décongélation

Il s'agit d'un essai basé sur une présence au 20 congélateur avec ensuite un chauffage de décongélation au four. Les récipients en matière plastique ont été chargés d'environ 100 g de l'aliment connu sous le nom de chili (chili avec viande en boîte Shop-Rite) et ils ont été soumis à congélation pendant la nuit dans la 25 section de congélation d'un réfrigérateur. Les récipients en matière plastique ont ensuite été placés sur une tablette d'un four préchauffé à 218°C et on y a laissé ces récipients jusqu'à ce qu'il y ait un bouillonnement dans le contenu. Si le récipient montrait 30 une défaillance, il était retiré plus tôt.

On a noté les résultats suivants. Un bol fabriqué en une résine de polypropylène a fondu jusqu'au niveau de l'aliment après 8 minutes. Aucune décongela-

- tion ne s'est produite. Un bol fabriqué en une résine de polysulfone a montré, après 27 minutes, une déformation à son bord supérieur. Après 33 minutes, ce bol était ramolli et déformé. L'aliment contenu était chaud
- 5 mais pas très chaud. Ce bol se nettoyait bien sans conserver de taches. Une poêle fabriquée en téréphthalate de polybutylène a présenté des parois déformées après 12 minutes. Après 20 minutes, cette poêle était totalement déformée et l'aliment contenu n'était pas chaud.
- 10 Cette poêle était assez facile à nettoyer mais montrait une légère coloration. Une poêle fabriquée en un polyester thermodurcissable nécessitait une période de 35 minutes pour chauffer les aliments. Cette poêle était difficile à nettoyer. Il y avait une légère coloration.
- 15 Un bol fabriqué en un polyester oxybenzoïque ne montrait aucun dégât après 40 minutes de bouillonnement. Ce bol se nettoyait facilement sans conserver de coloration.

Exemple 10

- Essai de salissure et de conservation d'odeur (essai
20 à la sauce de barbecue)

Pour mener cet essai, on a placé de la sauce de barbecue (Kraft) en une couche d'environ 1,25 cm sur le fond du récipient en matière plastique. Ce récipient a été placé dans un four préchauffé à 204°C

25 pendant 0,5 heure. A ce moment, la sauce était épaisse et foncée, et présentait une forte croûte. Après refroidissement, le récipient a été lavé au savon et à l'eau en utilisant un tampon Dobie. Ce récipient a été examiné pour constater les traces éventuelles de coloration

30 et on jugeait que celle-ci existait si 15 minutes de lavage supplémentaire ne permettaient pas de supprimer la présence de cette coloration. Le récipient était alors retourné au four pendant 15 minutes, retiré, et

on sentait s'il présentait une odeur tandis qu'il était chaud. Toute odeur inhabituelle quelconque était notée.

On a relevé les résultats suivants. Une coupelle découpée d'un bac à petits pains, fabriqué en un polyester thermodurcissable, a montré une forte coloration jaune. On a décelé le maintien d'une odeur de sauce de barbecue. Une coupelle découpée d'un bac à petits pains, fabriqué en téréphtalate de polyéthylène, a montré une forte coloration jaune. On a également 10 constaté le maintien d'une odeur, bien que non identifiable, qui pouvait toutefois être celle du polymère. Un bol fabriqué en une résine de polysulfone émettait une légère odeur décelable. Un bol fabriqué en un polyester oxybenzoylique ne montrait ni salissure ou coloration, ni conservation ou maintien d'odeur. 15

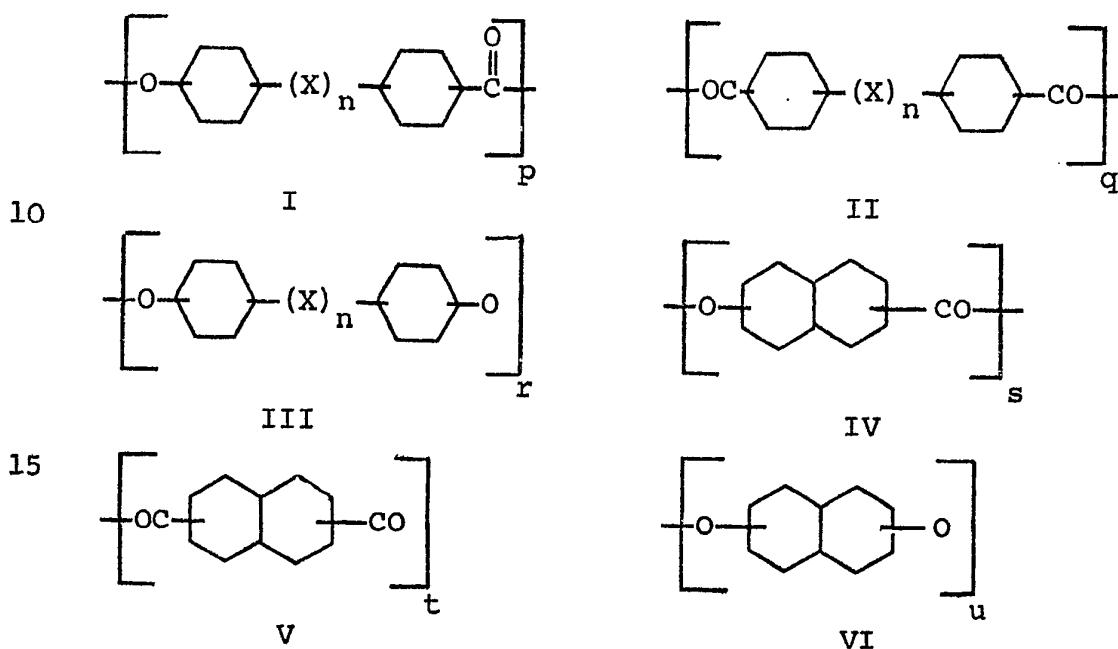
Les objets en polyester utilisés dans les essais présentés par les Exemples 6 à 10 ont été fabriqués au départ du polyester de l'Exemple 3.

On a réalisé des essais similaires sur des objets fabriqués au départ des polyesters des Exemples 1, 2, 4 et 5 et on a obtenu d'excellents résultats comparables. 20

REVENDICATIONS

1. Ustensiles utilisables au four, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués en un polyester moulé, contenant des unités structurales choisies dans le groupe comprenant une ou plusieurs des formules suivantes :

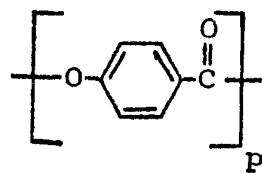
5



10 dans lesquelles X représente O, S, $\text{--C}\text{=}\text{S}$, NH, ou SO_2 , et n est égal à 0 ou 1, le total des nombres entiers p+q+r+s+t+u des unités structurales présentes étant d'environ 3 à environ 800.

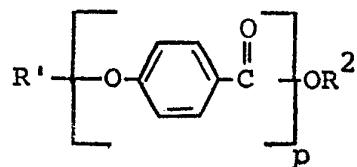
15 2. Ustensiles suivant la revendication 1, caractérisés en ce que les rapports q/r, q/u, t/r, t/u, q+t/r+u et t/t+u sont d'environ 10/11 à environ 11/10, notamment de 10/10.

20 3. Ustensiles utilisables au four, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués en un polyester moulé comportant des unités structurales de la formule :



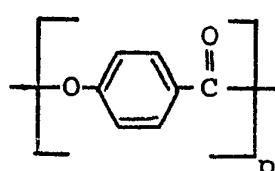
10 dans laquelle p a une valeur d'environ 3 à environ 600.

15 4. Ustensiles utilisables au four, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués en un polyester répondant à la formule :

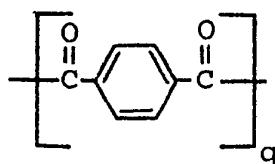


10 dans laquelle R' est un membre du groupe comprenant les radicaux benzoyle et alkanoyles inférieurs, ainsi que l'hydrogène, R^2 est choisi parmi l'hydrogène, les groupements benzylique, alkyle inférieur et phényle, et p est 15 un nombre entier d'une valeur d'environ 3 à environ 600.

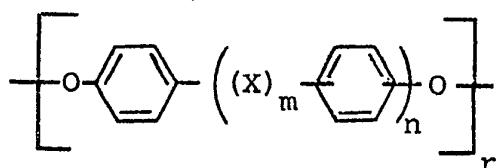
20 5. Ustensiles utilisables au four, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par un polyester moulé comportant des unités structurales répondant à chacune des formules I, II et III :



I



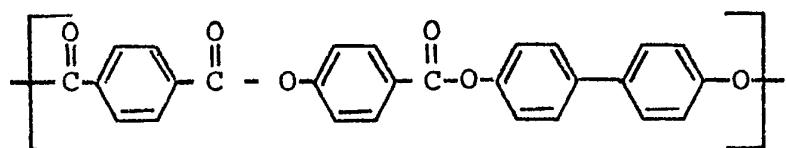
II



III

dans lesquelles X représente $-O-$ ou SO_2- ; m a une valeur de 0 ou 1 ; n a une valeur de 0 ou 1 ; le rapport g/r = 10/15 à 15/10 ; le rapport p/q a une valeur de 1/100 à 100/1 ; p+q+r a une valeur de 3 à 600, notamment de 20 à 200 ; les groupes carbonyles du fragment de formule I ou II sont liés aux groupes oxy du fragment de formule I ou III, et les groupes oxy du fragment de formule I ou III sont liés aux groupes carbonyles du fragment de formule I ou II.

10 6. Ustensiles utilisables au four, caractérisés en ce qu'ils sont fabriqués en un polyester moulé comportant des unités structurales de la formule :



7. Procédé de préparation d'aliments dans un récipient de cuisson dans lequel l'aliment est chauffé jusqu'à la température à laquelle il est prêt à être servi, caractérisé en ce qu'on place l'aliment dans un ustensile moulé fabriqué au départ d'un polyester contenant des unités structurales choisies dans les groupes définis par l'une quelconque des revendications précédentes, et en ce qu'on expose ensuite l'ustensile 20 contenant l'aliment à une source de chaleur, à une température et pendant une période suffisantes pour amener l'aliment à la température désirée pour le servir.

25 8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que la source de chaleur est une source 30 thermique.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la source de chaleur est une source à micro-ondes.