(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 mai 2011 (05.05.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/051640 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B29C 45/00 (2006.01) *C08J 3/22* (2006.01)
B29C 45/18 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *A47J 43/28* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *A47J 45/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052345

(22) Date de dépôt international :
2 novembre 2010 (02.11.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0957675 30 octobre 2009 (30.10.2009) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SEB SA** [FR/FR]; Les 4M, Chemin du Petit Bois, F-69130 Ecully (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CUILLERY, Pascal** [FR/FR]; 20 chemin Pré du Biel, F-74210 Faverges (FR). **DEMOLIS, Michel** [FR/FR]; 9, rue du Château, Ballon, F-01200 Lancrans (FR). **GENTHON, Eric** [FR/FR]; 3bis, rue Jean Moulin, F-38690 Le Grand Lemps (FR).

(74) Mandataire : **LAUDE-DUVAL, Emmanuelle**; Novagraaf Technologies, 122, rue Edouard Vaillant, F-92593 Levallois Perret Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : PET THERMOPLASTIC POLYMER ARTICLE, AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH AN ARTICLE

(54) **Titre** : ARTICLE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE PET ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE

(57) **Abstract** : The present invention relates to an injection-moulded article made up of a thermoplastic polymer material comprising a polyethylene terephthalate (PET) matrix, and at least one pigment and at least one nucleating agent dispersed in said PET matrix. According to the invention, the thermoplastic polymer material comprises no more than 5 wt% of mineral filler relative to the total weight of the article, and the article has a variable thickness ranging from 0.2 mm to 10 mm, at least two adjacent areas having a difference in thickness of at least 10%. The present invention also relates to a method for producing such an article.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un article moulé par injection, qui est constitué d'un matériau polymère thermoplastique comprenant une matrice de polyéthylène-téréphtalate (PET), et au moins un pigment et au moins un agent de nucléation dispersés dans ladite matrice de PET. Selon l'invention, le matériau polymère thermoplastique comporte au plus 5% en poids de charges minérales par rapport au poids total de l'article, et l'article présente une épaisseur non constante variant entre 0,2 mm et 10 mm, avec au moins deux zones adjacentes présentant une différence d'épaisseur d'au moins 10%. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article.

WO 2011/051640 A1

ARTICLE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE PET ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL ARTICLE

La présente demande concerne un matériau polymère thermoplastique à base de polyéthylène téréphtalate (PET), qui se présente sous forme d'un article moulé par injection. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article.

Les articles, notamment de type culinaire, sont le plus souvent composés d'un matériau à base de polyamide (PA), qui présente plusieurs avantages, et en particulier celui de pouvoir être moulé par injection. Toutefois, le polyamide (PA) présente l'inconvénient d'une part de jaunir par oxydation thermique lorsqu'il est soumis à une température de plus de 200°C (conditions de friture), et d'autre part de se tacher au lave-vaisselle, qui impose une montée en température à 70°C, soit 30°C au-dessus de la température de transition vitreuse du PA. En effet, à 30° au dessus de sa température de transition vitreuse, un polymère comporte généralement un volume libre suffisant pour être sensible à la diffusion de pigment. C'est pour cette raison que le PA est sensible à la présence d'aliments colorants au lave vaisselle (par exemple de type carotte, tomate ou myrtille).

La spatule étant un article culinaire destiné à être en contact direct avec les aliments, tout problème de jaunissement ou de tachage est rédhibitoire, car il est perçu par le consommateur comme un défaut d'hygiène. Cela conduit le fabricant d'articles culinaires en polyamide (PA) à ne développer que des gammes ayant une couleur foncée, pour s'affranchir de ces problèmes de tachage.

Il est donc souhaitable de remplacer le polyamide par un matériau moins coûteux et qui ne se tache pas et jaunit pas.

A titre de matériau de remplacement, on connaît le polyéthylène téréphtalate (PET) qui est un polymère thermoplastique, beaucoup moins coûteux que le polyamide avec une tenue thermique équivalente au polyamide (point de fusion à 255°C). En outre, la température de transition vitreuse du PET (80°C) explique son excellente tenue au tachage lors d'utilisations au lave-vaisselle. De plus, sa stabilité thermique est meilleure que celle du PA, ce qui limite son jaunissement lors de sollicitation en température. L'utilisation de coloris clairs est donc possible.

La fabrication des spatules passe nécessairement par le moulage par injection, qui seul permet l'obtention de formes d'épaisseur variable.

Pour le moulage par injection d'un matériau thermoplastique tel que le PET, on utilise typiquement du PET sous forme de granulés prêts à l'injection, c'est-à-dire des granulés compoundés (disponibles dans le commerce sous cette forme). Ces granulés sont typiquement constitués de résine PET d'une part, et d'additifs nécessaires pour l'injection notamment du type démoulant, nucléant d'autre part. Le compoundage du PET (qui est un procédé de mélange par fusion de matières plastiques et d'additifs) induit un passage à l'état fondu du PET, qui impose une dessiccation poussée afin d'atteindre une teneur en eau résiduelle inférieure à 0.02% et d'éviter une hydrolyse du polymère à l'état fondu. Cette hydrolyse a pour effet un abaissement de la masse moléculaire, ce qui nuit aux propriétés mécaniques du produit. Un cycle de dessiccation de 6 heures à 160°C est donc généralement requis avant le compoundage du PET : cela explique le coût plus élevé des compounds de PET par rapport aux compounds de PA, alors que la résine PET est plus économique que la résine PA !

Dans ce domaine, on connaît le brevet français FR 2552095, qui décrit une composition de moulage

comprenant du PET, un agent de nucléation (par exemple un benzoate), un polycaprolactone à poids moléculaire élevé et un triglycéride insaturé époxydé, et des charges telles que des fibres de verre, dont la présence fait implicitement référence à une opération de compoundage. Cette référence est également explicite puisque FR 2552095 enseigne que le mélange des composants s'effectue sur l'extrudeuse, ce qui est la définition même du compoundage.

Pour pallier tout ou partie des inconvénients précités, la demanderesse a maintenant mis au point un procédé de moulage par injection d'une composition polymère thermoplastique qui permet de se passer de l'utilisation de compounds de PET. Ce procédé met en œuvre, comme produits de départ, d'une part une simple résine de PET non compoundée, rendue sèche avec un dessiccateur du type de ceux habituellement utilisés par les transformateurs, et d'autre part un mélange maître comprenant des pigments et au moins un agent de nucléation (ainsi qu'optionnellement des additifs nécessaires à la réussite de l'injection :démoulant, cristallisant, stabilisant thermique, charges organiques et minérales), avantageusement dispersés dans du polybutylène téréphtalate(PBT). Avec de tels matériaux de départ, la demanderesse a mis au point un procédé qui permet de mouler par injection des articles en PET.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un article moulé par injection qui est constitué d'un matériau polymère thermoplastique comprenant :

- une matrice de polyéthylène-téréphtalate (PET), et
- au moins un pigment et au moins un agent de nucléation, ledit pigment et ledit additif étant dispersés dans ladite matrice de PET,

ledit article étant caractérisé en ce que ledit matériau polymère thermoplastique comporte au plus 5% en

poids de charges minérales par rapport au poids total de l'article, et

en ce que ledit article présente une épaisseur non constante variant entre 0,2 mm et 10 mm, avec au moins deux zones adjacentes présentant une différence d'épaisseur d'au moins 10%.

Par article avec au moins deux zones adjacentes présentant une différence d'épaisseur d'au moins 10%, on entend, au sens de la présente invention un article tel que celui représenté sur les figures 4 et 5.

Le polymère selon l'invention est partiellement cristallisé du fait de la présence de l'agent de nucléation (qui favorise la cristallisation du polymère), dans le matériau polymère.

Comme exemples d'agents de nucléation, on peut notamment citer les agents de nucléation inorganiques tels que le talc et la silice, les agents de nucléation organiques tels que les acides carboxyliques de haut poids moléculaire, ou les sels de métaux alcalins tel que le benzoate de sodium. On citera aussi les résines ionomères. On utilise de préférence, dans le cadre de la présente invention, le benzoate de sodium.

Par charges minérales, on entend au sens de la présente invention toute substance inerte d'origine minérale, ajoutée à au matériau thermoplastique, permet d'en modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, ou encore d'améliorer l'aspect de surface.

Parmi les charges minérales classiquement utilisées pour renforcer un polymère et qui sont, dans le cadre de la présente invention limité à 5% en poids par rapport au poids total de l'article, on distingue en général, pour les compounds de grande diffusion les charges minérales telles que la wollastonite et les fibres de verre, de carbone, le talc, les billes (pleines ou creuses), l'argile, et le $CaCO_3$.

De manière avantageuse, la matrice de PET du matériau thermoplastique selon l'invention comporte, outre le polyéthylène téréphtalate (PET), une deuxième résine thermoplastique pour favoriser la dispersion des additifs et des pigments dans la matrice de PET.

De manière avantageuse, cette deuxième résine est une résine polyester. Mais il également possible d'utiliser des résines polycarbonate ou polyamide.

De manière particulièrement avantageuse, la résine polyester est le polybutylène téréphtalate (PBT) car sa structure chimique voisine de celle du PET le rend compatible dans le PET. De plus, son point de fusion relativement élevé (autour de 220°C) n'affecte pas le point de fusion global de la matrice (autour de 250°C).

Les résines thermoplastiques autres que les résines polyester (notamment les résines polycarbonate et polyamide) les résines polyesters d'autres que le PET et PBT sont utilisables dans le cadre de cette invention à condition que leur point de fusion, ou à défaut leur température de transition vitreuse, soit préférentiellement au dessus de 130°C. En effet, la pièce se solidifie dans un moule dont la température de régulation est de 140°C. Si la pièce n'est pas complètement rigidifiée à cette température, elle s'éjectera plus difficilement. Par exemple l'utilisation du polyéthylène comme dispersant conduit à des pièces qui collent au moule ou qui se déforment pendant l'éjection car elles ne sont pas suffisamment rigides à cette température : problème de démoulage.

De manière avantageuse, lorsqu'on utilise à titre de dispersant du PBT, celui-ci représente 1 à 10% en poids du poids total du matériau. En effet, la demanderesse a remarqué qu'une telle quantité de PBT permet d'améliorer encore davantage la dispersion des additifs et/ou des pigments dans la matrice. Au-dessus

d'une teneur de 10% de PBT, c'est économiquement inintéressant, car le PBT compoundé avec ses additifs et ses pigments est alors plus cher que le PET, tandis qu'au-dessous de 1% de PBT, la quantité de PBT est alors insuffisante pour avoir un quelconque effet.

De manière avantageuse, ledit matériau thermoplastique selon l'invention comporte, outre l'agent de nucléation, d'autres additifs destinés au moulage par injection.

A titre d'additifs utilisables selon l'invention (autres que les agents du nucléation), on peut notamment citer les stabilisants thermiques, les agents de démoulage, les lubrifiants et les charges minérales ou organiques.

Comme exemples de stabilisants thermiques, on peut notamment citer les antioxydants primaires de la famille des phénols encombrés et des amines aromatiques secondaires, les antioxydants secondaires (thioéthers, thioesters, ainsi que les phosphites).

Comme exemples d'agents de démoulage, on peut notamment citer les silicones, et en particulier les huiles de silicones.

Comme exemples de lubrifiants, on peut notamment citer les stéarates comme le stéarate de calcium ou les cires de paraffine, de polyéthylène (modifiées ou non), d'ester et de l'acide montanique.

Comme exemples de charges, on peut notamment citer les charges organiques comme la poudre de PTFE, de PPS, de PA ou les charges minérales type talc, carbonate de calcium, wollastonite, sulfate de baryum, kaolin, graphite, mica, silice et silicates.

A titre de pigments minéraux ou organiques (solubles ou insolubles) utilisables dans le matériau thermoplastique selon l'invention, on peut notamment citer le dioxyde de titane, les oxydes, hydroxydes et sulfures d'ions métalliques, les molécules à groupement

azoique, la famille des phtalocyanines et antraquinone et aussi le noir de carbone.

De préférence, l'article selon l'invention est un article culinaire, par exemple une spatule ou un bouton de couvercle ou une partie d'une boite de conservation (par exemple le plateau d'une boite à fromage).

Enfin la présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un article par moulage dans une presse à injecter, comprenant les étapes suivantes :

a) introduction dans une trémie d'alimentation d'une composition polymère thermoplastique comprenant du polyéthylène téréphtalate, et introduction dans un réservoir d'un mélange maître d'au moins un pigment ;

b) injection simultanée de la composition polymère thermoplastique et du mélange maître dans un cylindre d'injection communiquant avec ladite trémie et ledit réservoir via un doseur ;

c) plastification de la composition polymère thermoplastique et du mélange maître pour former, dans le cylindre d'injection, une matière plastique fondue homogène ;

d) transfert de la matière plastique fondue dans un moule ; et

e) mise sous pression du moule pour former l'article moulé ; puis

f) mise à une température contrôlée du moule pour rigidifier l'article moulé et l'éjecter ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que la composition polymère thermoplastique introduite initialement dans la trémie comprend au plus 5% de charges et se présente sous forme d'une résine non compoundée avec un pourcentage d'eau résiduelle qui est d'au plus de 0.02% par rapport au poids total de ladite composition, et

en ce que le mélange maître contient en outre au moins un agent de nucléation.

Par mélange maître, on entend, au sens de la présente invention une dispersion, à concentration élevée, d'additifs et de pigments dans une substance macromoléculaire compatible avec la matière plastique à colorer, le taux d'additif et de pigments ne dépassant généralement pas 70% en poids du mélange maître. L'agent de nucléation est tel que défini précédemment : on utilise de préférence du benzoate de sodium.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le mélange maître comporte en outre une résine thermoplastique pour disperser les additifs et les pigments du mélange maître. Cette résine thermoplastique est telle que définie précédemment.

De préférence, il s'agit de PBT, qui représente avantageusement 5% en poids du poids total de l'article.

Les additifs et pigments utilisables dans le mélange maître du procédé de l'invention sont tels que définis précédemment.

D'autres avantages et particularités de la présente invention résulteront de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en référence annexées :

- la figure 1 représente une vue schématique en coupe d'une presse à injecter typiquement utilisée pour le moulage par injection,

- la figure 2 représente la presse à injecter représentée sur la figure 1, cette presse étant mise en œuvre dans le cadre du moulage par injection d'un compound de PET conformément à l'art antérieur,

- la figure 3 représente la presse à injecter représentée sur les figures 1 et 2, cette presse étant mise en œuvre dans le cadre du moulage par injection d'une résine de PET conformément au procédé selon l'invention,

- la figure 4 représente une vue schématique en coupe longitudinale d'un exemple d'article moulé par injection selon l'invention, et

- la figure 5 représente une vue schématique en coupe transversale selon K-K de l'article représenté sur la figure 4.

Les éléments identiques représentés sur les figures 1 à 3 sont identifiés par des références numériques identiques.

Sur les figures 1 à 3, on a représenté une presse à injecter 1 typiquement utilisée pour le moulage par injection d'articles en matériau polymère thermoplastique, en particulier à base de PET. La presse à injecter 1 comporte :

- un cylindre d'injection 2 dans lequel se déplace une vis d'injection 21, dont le mouvement est contrôlé par un vérin d'injection 22,
- une résistance chauffante 23 entourant le cylindre d'injection 22,
- un dispositif d'alimentation 3, avec doseur 30 communiquant avec ledit cylindre d'injection 2, ledit dispositif d'alimentation 3 comportant d'une part une trémie d'alimentation 31 pour recevoir une composition polymère thermoplastique 40, 41, et d'autre part un réservoir 32 pour recevoir un mélange maître 50, 51 d'au moins un pigment,
- un moule 7 comportant deux parties 71, 72 en vis à vis qui définissent au moins une empreinte 70, l'une des parties du moule 72 étant fixé à un plateau 720 quasiment fixe et l'autre partie 71 dudit moule 7 étant fixé à un plateau mobile 710, qui est commandé par un piston hydraulique 73 à attaque directe ou

indirecte par genouillères ou par une commande mécanique, et

- au moins une buse d'injection 24 disposée à l'extrémité dudit cylindre 2 d'injection pour le mettre en communication avec l'empreinte du moule 70.

La figure 2 illustre la disposition des différents matériaux de départ 40, 50 utilisés pour la fabrication d'un article par moulage dans une presse à injecter selon un procédé de l'art antérieur. Une composition thermoplastique 40 constituée de granulés de PET prêts à être injectés (compound composé de résine de PET et d'additifs nécessaires à la réussite de l'injection) est introduite dans la trémie d'alimentation 31, et un mélange maître de pigments 50 est introduit dans le réservoir 32 du dispositif d'alimentation 3 de la presse 1.

La figure 3 illustre la disposition des différents matériaux de départ 41, 51 utilisés pour la fabrication d'un article par moulage dans une presse à injecter selon le procédé de l'invention. Une composition thermoplastique 41 constituée de granulés de PET non compoundés (exempte de charges, de pigments et d'additif avec un taux d'humidité inférieur à 0.02%) est introduite dans la trémie d'alimentation 31, et un mélange maître 51 de pigments et d'additifs nécessaires à la réussite de l'injection est introduit dans le réservoir 32.

On va maintenant détailler les différentes étapes du procédé qui suivent l'introduction des matériaux de départ dans la trémie 31. Ces étapes sont identiques pour le procédé selon l'invention dont l'étape d'alimentation est illustrée sur la figure 3 et le procédé selon l'art antérieur dont l'étape d'alimentation est illustré sur la figure 2.

Après l'étape d'alimentation en matériaux de départ dans le dispositif d'alimentation 3, ceux-ci sont

injectés simultanément, via le doseur dans le cylindre d'injection 2.

Le mélange de ces composés peut se faire à sec dans le doseur de la composition polymère thermoplastique et du mélange maître dans le cylindre : il s'agit dans ce cas d'un doseur mélangeur.

Le mélange peut aussi se faire dans le cylindre (à l'état fondu).

Une autre manière de procéder peut aussi consister à réaliser un « *dry blend* » : il s'agit de mélanger les granulés de mélange maitre et de résine non compoundé, puis d'introduire ce mélange de granulé dans le dessicateur et de faire passer ce mélange dans la trémie afin de l'injecter. Ceci permet de se passer du doseur mais reste une technique moins précise, nécessitant davantage de manipulation.

Puis, cette étape d'injection des matériaux de départ dans le cylindre 2 est suivie d'une phase de plastification par fusion de la composition polymère thermoplastique et du mélange maître pour obtenir une matière plastique fondue 60, 61. Cette fusion est réalisée sous l'action conjuguée de la chaleur produite par la résistance chauffante 23 entourant le cylindre 2, et d'autre part par la chaleur produite par la friction des granulés durant leur mouvement vers l'avant du cylindre 2.

La matière plastique fondue 60, 61 ainsi obtenue est alors transférée de l'avant du cylindre 2 via la buse d'injection 23 vers l'empreinte 70 du moule 7, .en appliquant une pression sur la vis d'injection 21 : le vérin d'injection 22 pousse la vis 21 vers l'avant.

Une fois que l'empreinte 70 du moule est remplie de la matière plastique fondue 60, 61, l'empreinte 70 est mise sous pression en exerçant une pression sur le plateau mobile 710, qui est commandé par un piston hydraulique 73 à attaque directe ou indirecte par

genouillères ou par une commande mécanique. On forme alors l'article moulé, qui se rigidifie en se refroidissant et qui peut ensuite être éjecté.

Les figures 4 et 5 représentent un exemple d'article moulé par injection selon l'invention, en l'occurrence une spatule.

La figure 4 montre l'évolution du profil de la spatule selon la direction la direction d'allongement, tandis que la figure 5 représente l'évolution du profil de la spatule transversalement à la direction d'allongement, dans le sens de l'épaisseur e, avec, à l'endroit de la section K-K (indiquée sur la figure 4), deux zones adjacentes A et B, ou en continuum, où l'épaisseur e évolue : elle correspond au diamètre inscrit dans les zones A et B, et varie de 3,22 mm (zone B) à 3,76 mm (zone A), ce qui correspond à une variation d'épaisseur d'environ 16,8%.

EXEMPLES

Produits

Compositions polymères thermoplastiques :

- Résine de PET 41, qui peut être soit la résine commercialisée sous la dénomination commerciale Réséko™ par la société Tergal Industrie, soit la résine commercialisée sous la dénomination commerciale T74F9 également par la société Tergal Industrie :
  - présentant une viscosité intrinsèque de 0.74 pour les deux résines, et
  - ayant été préalablement soumis à un traitement de dessiccation préalable réalisé de manière classique avec un dessiccateur habituellement utilisé par les transformateurs pour obtenir une résine avec une teneur en eau résiduelle inférieure à 0.02%.
- granulés de PET compoundés 41 prêts à l'injection), commercialisés par la société Dupont sous la dénomination commerciale de Rynite® 520.

Mélanges maîtres :

- Mélange maître 51 commercialisé par la société ELIAN, ce mélange comporte (pourcentage donné par rapport au poids total de la pièce) :
  - 2,94% de PBT (polybutylène téréphtalate), qui ne nécessite pas de dessiccation particulière : un cycle d'étuvage classique

de 2heures à 80°C suffit,

- des additifs se répartissant comme suit :
  - 0.72% d'huile de silicone à titre de démoulant
  - 0.6% de benzoate de sodium à titre de nucléant ,
  - 0.24% d'un phénol encombré (irgarnox 145 vendu par la société CIBA, teneur 0.12%) et un phosphite (Irganox 168, CIBA, teneur 0.12 à titre de stabilisant thermique
  - 0.6% poudre de PTFE à titre de charge organique
  - 0.9% de pigments (notamment des oxydes de fer

- **Mélange maître 50.**
  - 2% PBT
  - 0.9% pigment

Test

Le taux de charges minérales est évalué par la mesure du taux de cendres résiduelles après une calcination d'une heure à 700°C.

EXEMPLES

Exemple 1 (selon l'invention)

La résine de PET 41 est préalablement soumise à un traitement de dessiccation dans un dessiccateur traditionnellement utilisé par les transformateurs.

Puis on l'introduit, conformément au schéma de fonctionnement illustré sur la figure 3, dans la trémie d'alimentation 31 d'une presse à injecter 1 qui comporte un moule avec quatre empreintes 70 de spatule, dont la température est régulée à 140°C.

Par ailleurs, on introduit dans le réservoir 32 le mélange maître 51.

La résine 41 et le mélange maître 51 sont ensuite injectés simultanément dans le cylindre 2 via le doseur 30.

La température à l'entrée de la presse 1 est de 250°C, pour pouvoir fondre la composition polymère 41 et le mélange maître 51.

On obtient une matière plastique fondue, qui est transférée par 4 busettes d'injection 23 dont la température est régulée à 280°C, vers le moule 70 avec une pression d'injection de 30 bars. La pression de fermeture du moule est de 260 tonnes et le temps de séjour dans le moule 70 de la matière plastique fondue est de 5 seulement.

Les spatules ainsi obtenues présentent un taux de cendres résiduelles inférieur à 5%.

Exemple 2 (comparatif)

On prépare, de la même manière que précédemment, des spatules à partir des granulés de PET 40 et du mélange maître 50.

Les conditions opératoires sont identiques à l'exemple 1.

Les spatules ainsi obtenues présentent un taux de cendres résiduelles de l'ordre de 20%.

REVENDICATIONS

1. Article moulé par injection, qui est constitué d'un matériau polymère thermoplastique comprenant :
- une matrice de polyéthylène-téréphtalate (PET), et
- au moins un pigment et au moins un agent de nucléation, ledit pigment et ledit agent de nucléation étant dispersés dans ladite matrice de PET,

ledit article étant caractérisé en ce que ledit matériau polymère thermoplastique comporte au plus 5% en poids de charges minérales par rapport au poids total de l'article, et

en ce que ledit article présente une épaisseur non constante variant entre 0,2 mm et 10 mm, avec au moins deux zones adjacentes présentant une différence d'épaisseur d'au moins 10%.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de nucléation est choisi parmi les agents de nucléation inorganiques, les agents de nucléation organiques, les sels de métaux alcalins et les résines ionomères.

3. Article selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent de nucléation est le benzoate de sodium.

4. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit matériau polymère thermoplastique comporte, outre l'agent de nucléation, d'autres additifs destinés au moulage par injection, qui sont choisis parmi les stabilisants thermiques, les agents de démoulage, les lubrifiants et les charges minérales ou organiques.

5. Article selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit matériau polymère thermoplastique comporte en outre au moins un agent de démoulage choisi parmi les silicones, et de préférence les huiles de silicones.

6. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau polymère thermoplastique comporte, outre le PET, une deuxième résine thermoplastique.

7. Article selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite deuxième résine thermoplastique est choisie parmi les résines polyester, polycarbonate et polyamide.

8. Article selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite résine deuxième thermoplastique est une résine polyester.

9. Article selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite résine polyester est le PBT, représentant 1 à 10% en poids du poids total de l'article.

10. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il est un article culinaire.

11. Article selon la revendication 10, caractérisé en qu'il est une spatule.

12. Article selon la revendication 10, caractérisé en qu'il est un bouton de couvercle.

13. Procédé de fabrication d'un article par moulage par injection dans une presse à injecter (1), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) introduction dans une trémie d'alimentation (31) d'une composition polymère thermoplastique (40, 41) comprenant du polyéthylène téréphtalate, et introduction dans un réservoir (32) d'un mélange maître (50, 51) d'au moins un pigment ;

b) injection simultanée de la composition polymère thermoplastique (40, 41) et du mélange maître (50, 51) dans un cylindre d'injection (2) communiquant avec ladite trémie (31) et ledit réservoir (32) via un doseur (30) ;

c) plastification de la composition polymère thermoplastique (40, 41) et du mélange maître (50, 51) pour former, dans le cylindre d'injection, une matière plastique fondue (60, 61) ;

d) transfert de la matière plastique fondue (60, 61) dans un moule (7, 71, 72) ; et

e) mise sous pression du moule (7, 71, 72) pour former l'article moulé ; puis

f) mise à une température contrôlée du moule (7, 71, 72) pour rigidifier l'article moulé et l'éjecter ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que la composition polymère thermoplastique (41) introduite initialement dans la trémie (31) comprend au plus 5% en poids de charges minérales et se présente sous forme d'une résine non compoundée avec une teneur en eau résiduelle d'au plus 0,02% par rapport au poids total de ladite composition,

et en ce que le seul mélange maître (51) contient, outre le ou les pigments, au moins au moins un agent de nucléation.

14. Article selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de nucléation est le benzoate de sodium.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le mélange maître (51) comporte en outre une deuxième résine thermoplastique différente du PET, de manière que le mélange maitre (51) soit formé d'une dispersion de l'agent de nucléation et du pigment dans ladite deuxième résine thermoplastique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite deuxième résine thermoplastique est une résine choisie parmi les résines polyester, polycarbonate et polyamides.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ladite résine polyester est le PBT.

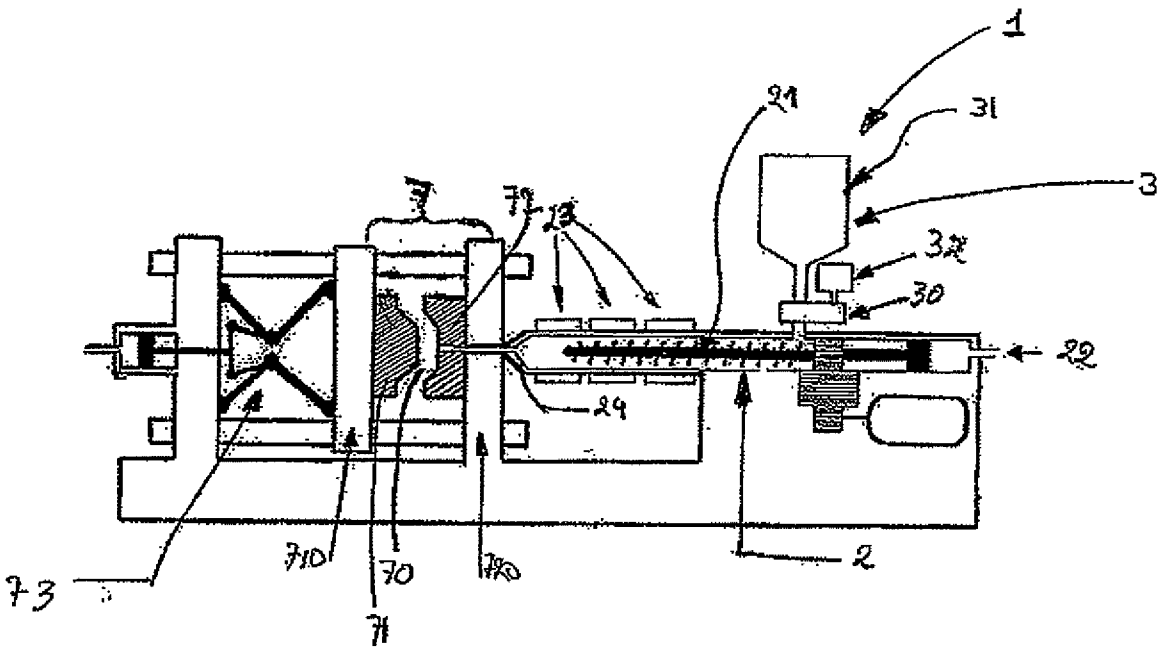


Figure 1

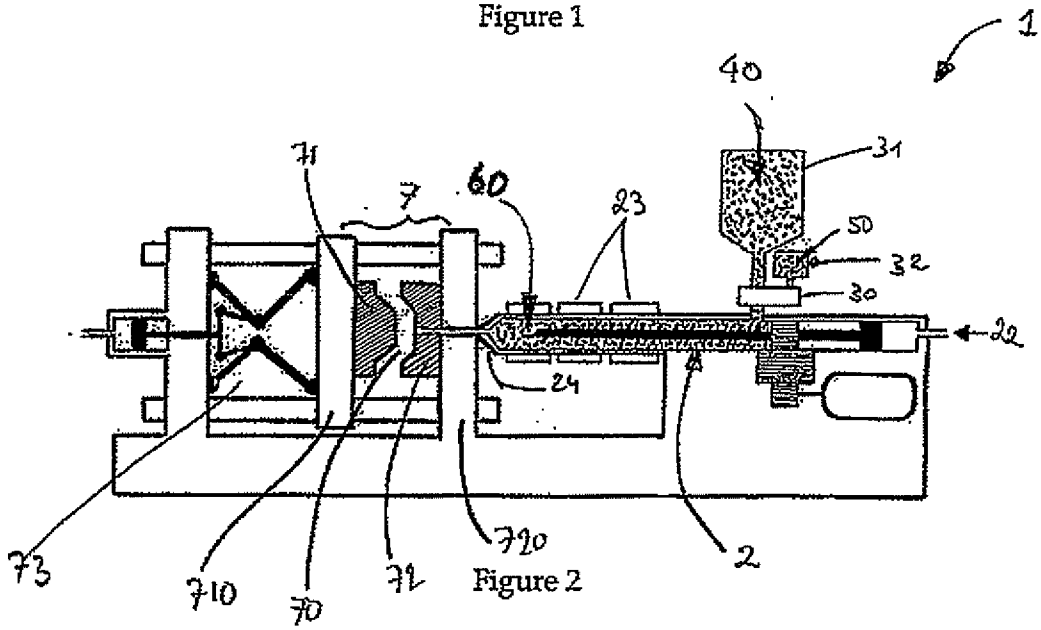


Figure 2

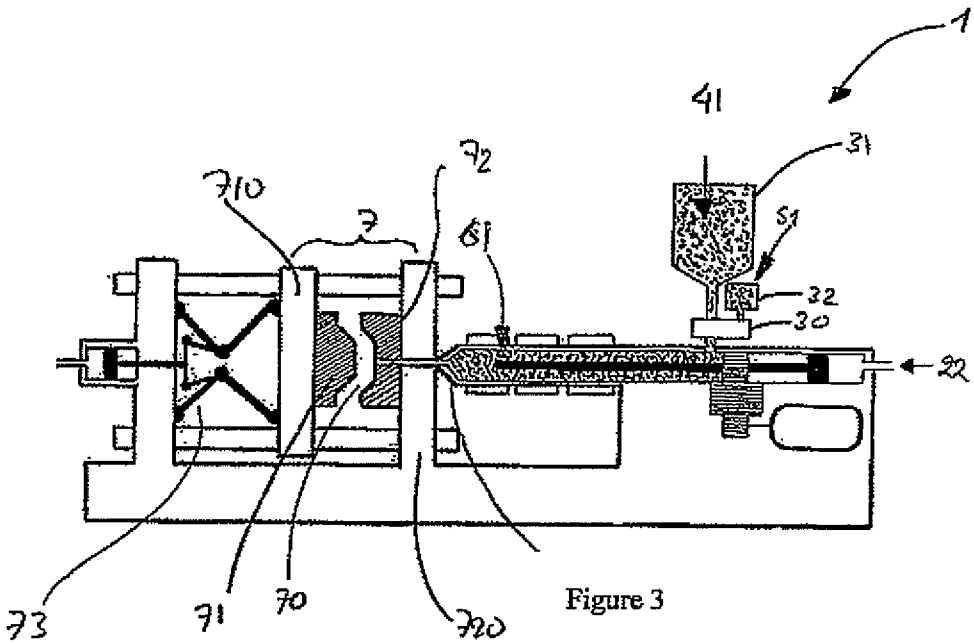


Figure 3

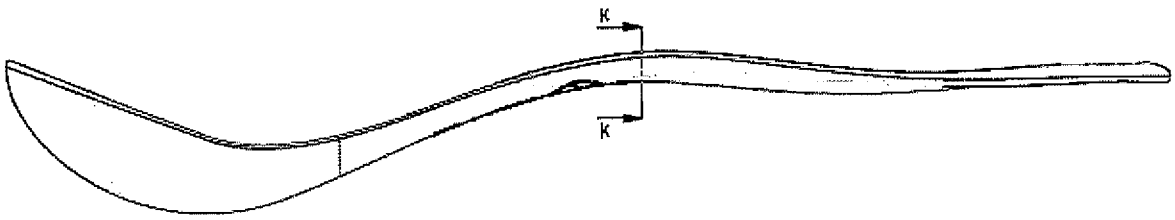


Figure 4

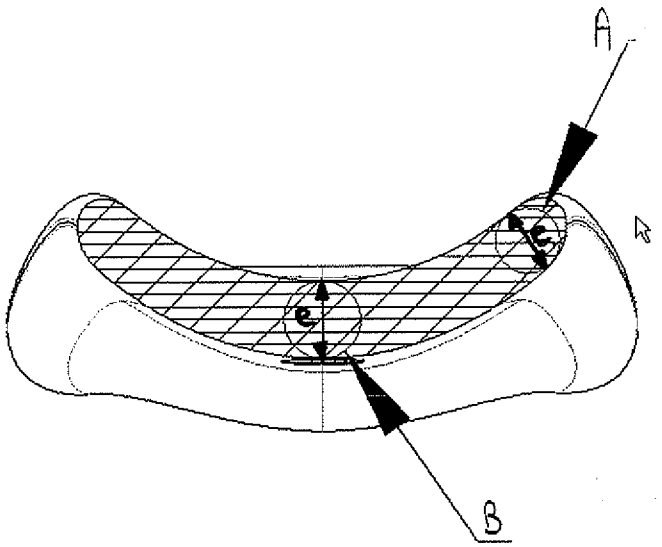


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29C45/00 B29C45/18 C08K3/00 C08K5/00 C08J3/22
C08L67/02 A47J43/28 A47J45/06
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C C08K C08J C08L A47J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/220715 A1 (WERINK JOHAN JOZEF M [NL] ET AL) 3 September 2009 (2009-09-03) page 1, paragraph 8-9 page 2, paragraph 29; examples	1-17
A	US 6 469 083 B1 (FERRO CORPORATION) 22 October 2002 (2002-10-22) column 2, line 22 - column 3, line 11 column 7, lines 1-12; examples	1-17
A	US 6 689 454 B2 (MURSCHALL URSULA [DE] ET AL) 10 February 2004 (2004-02-10) examples	13-17
A	US 7 182 997 B2 (MURSCHALL URSULA [DE] ET AL) 27 February 2007 (2007-02-27) examples	13-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 March 2011	14/03/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052345

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 039 717 A (KAWAKAMI JAMES H [US] ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) claims	10-12

X	DE 196 42 288 A1 (HOECHST AG [DE]) 30 April 1998 (1998-04-30) page 2, lines 42-49 page 3, line 11 page 4, lines 7-17,37-38 page 8, lines 2-3	1-9, 13-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/052345

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009220715 A1	03-09-2009	AU 2007249029 A1	15-11-2007
		CA 2651325 A1	15-11-2007
		CN 101437883 A	20-05-2009
		EP 2024433 A1	18-02-2009
		JP 2009536244 T	08-10-2009
		KR 20090046749 A	11-05-2009
		WO 2007129893 A1	15-11-2007
US 6469083 B1	22-10-2002	AU 2002312142 A1	16-12-2002
		CN 1513024 A	14-07-2004
		EP 1401939 A2	31-03-2004
		WO 02098938 A2	12-12-2002
US 6689454 B2	10-02-2004	WO 0153407 A2	26-07-2001
		EP 1274788 A2	15-01-2003
		JP 2003524691 T	19-08-2003
		US 2003012937 A1	16-01-2003
US 7182997 B2	27-02-2007	DE 10007719 A1	23-08-2001
		EP 1125970 A1	22-08-2001
		JP 2001279074 A	10-10-2001
		KR 20010082696 A	30-08-2001
		US 2006046041 A1	02-03-2006
		US 2002136880 A1	26-09-2002
US 5039717 A	13-08-1991	NONE	
DE 19642288 A1	30-04-1998	AU 5049298 A	11-05-1998
		WO 9816578 A1	23-04-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052345

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B29C45/00 B29C45/18 C08K3/00 C08K5/00 C08J3/22
C08L67/02 A47J43/28 A47J45/06
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B29C C08K C08J C08L A47J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/220715 A1 (WERINK JOHAN JOZEF M [NL] ET AL) 3 septembre 2009 (2009-09-03) page 1, alinéa 8-9 page 2, alinéa 29; exemples	1-17
A	US 6 469 083 B1 (FERRO CORPORATION) 22 octobre 2002 (2002-10-22) colonne 2, ligne 22 - colonne 3, ligne 11 colonne 7, ligne 1-12; exemples	1-17
A	US 6 689 454 B2 (MURSCHALL URSULA [DE] ET AL) 10 février 2004 (2004-02-10) exemples	13-17
A	US 7 182 997 B2 (MURSCHALL URSULA [DE] ET AL) 27 février 2007 (2007-02-27) exemples	13-17

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 mars 2011	14/03/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052345

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 039 717 A (KAWAKAMI JAMES H [US] ET AL) 13 août 1991 (1991-08-13) revendications -----	10-12
X	DE 196 42 288 A1 (HOECHST AG [DE]) 30 avril 1998 (1998-04-30) page 2, ligne 42-49 page 3, ligne 11 page 4, ligne 7-17,37-38 page 8, ligne 2-3 -----	1-9, 13-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/052345

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2009220715	A1	03-09-2009	AU 2007249029	A1	15-11-2007
			CA 2651325	A1	15-11-2007
			CN 101437883	A	20-05-2009
			EP 2024433	A1	18-02-2009
			JP 2009536244	T	08-10-2009
			KR 20090046749	A	11-05-2009
			WO 2007129893	A1	15-11-2007
US 6469083	B1	22-10-2002	AU 2002312142	A1	16-12-2002
			CN 1513024	A	14-07-2004
			EP 1401939	A2	31-03-2004
			WO 02098938	A2	12-12-2002
US 6689454	B2	10-02-2004	WO 0153407	A2	26-07-2001
			EP 1274788	A2	15-01-2003
			JP 2003524691	T	19-08-2003
			US 2003012937	A1	16-01-2003
US 7182997	B2	27-02-2007	DE 10007719	A1	23-08-2001
			EP 1125970	A1	22-08-2001
			JP 2001279074	A	10-10-2001
			KR 20010082696	A	30-08-2001
			US 2006046041	A1	02-03-2006
			US 2002136880	A1	26-09-2002
US 5039717	A	13-08-1991	AUCUN		
DE 19642288	A1	30-04-1998	AU 5049298	A	11-05-1998
			WO 9816578	A1	23-04-1998