



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 656 628 A5

⑤ Int. Cl.4: C 08 L 31/08
C 08 L 67/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

<p>⑰ Numéro de la demande: 4209/83</p> <p>⑳ Date de dépôt: 02.08.1983</p> <p>㉓ Priorité(s): 03.08.1982 GB 8222385</p> <p>㉔ Brevet délivré le: 15.07.1986</p> <p>㉕ Fascicule du brevet publié le: 15.07.1986</p>	<p>㉖ Titulaire(s): BIP Chemicals Limited, Manchester (GB)</p> <p>㉗ Inventeur(s): Williams, Richard Stuart, Bromsgrove/Worcs (GB) Daniels, Terry, Oldbury/Warley (GB)</p> <p>㉘ Mandataire: Kirker & Cie SA, Genève</p>
---	---

⑤④ **Compositions à mouler à base de polyester.**

⑤⑦ La composition polyester à mouler, comprend du polyéthylène téréphtalate ou un polyester contenant au moins 80 % en poids de motifs répétés de polyéthylène téréphtalate, de la polycaprolactone et un agent de formation de germes de cristallisation (ou nucléon) du polyéthylène téréphtalate, la polycaprolactone ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 10.000.

Le nucléon utilisé peut être soit un sel métallique d'un acide organique de préférence du stéarate de sodium, soit une matière finement divisée, ne fondant pas à une température égale ou inférieure au point de fusion du polyéthylène téréphtalate.

REVENDICATIONS

1. Composition polyester à mouler, caractérisée en ce qu'elle comprend du polyéthylène téréphtalate ou un polyester contenant au moins 80% en poids de motifs répétés de polyéthylène téréphtalate, de la polycaprolactone et un nucléon comme agent de formation de germes de cristallisation du polyéthylène téréphtalate, la polycaprolactone ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 10 000.
 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend également des fibres de renforcement.
 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la quantité de fibres de renforcement est comprise entre 5 et 55% en poids de la composition.
 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que les fibres de renforcement sont des fibres de verre.
 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de ladite polycaprolactone de poids moléculaire supérieur à 10 000 est comprise entre 2,5 et 25 parties en poids pour 100 parties du polymère total.
 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite polycaprolactone présente un poids moléculaire moyen d'au moins 20 500.
 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ladite polycaprolactone présente un poids moléculaire moyen n'excédant pas 100 000.
 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre jusqu'à 6 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total, d'un plastifiant pour le polyéthylène téréphtalate.
 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le plastifiant est choisi à partir de polyéthers et d'esters d'alcools aromatiques ou d'acides aromatiques.
 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le plastifiant est au moins l'un des composés ci-après: dibenzyl adipate, dibenzyl azélate, polyéthylène glycol et néopentyl glycol dibenzoate.
 11. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le plastifiant est une polycaprolactone présentant un poids moléculaire moyen inférieur à 10 000.
 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le nucléon comprend un sel métallique d'un acide organique ou une matière finement divisée qui ne fonde pas à une température égale ou inférieure au point de fusion du polyéthylène téréphtalate.
 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le nucléon comprend un sel métallique d'un acide organique qui est présent en une quantité n'excédant pas 1% en poids de la composition.
 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que le nucléon est un stéarate d'un métal du groupe I.
 15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la quantité de nucléon est comprise entre 0,1 et 0,7% en poids de la composition.
 16. Composition selon la revendication 13, 14 ou 15, caractérisée en ce que le nucléon est le stéarate de sodium.
 17. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le nucléon comprend une matière solide finement divisée, en une quantité allant jusqu'à 6 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total.
 18. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de nucléon solide finement divisé n'est pas supérieure à 1,9 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère total.
 19. Composition selon la revendication 12, 17 ou 18, caractérisée en ce que le nucléon solide finement divisé est constitué par du talc de granulométrie inférieure à 20 microns.
- L'invention se rapporte à des compositions polyester pour matières à mouler et en particulier à de nouvelles compositions polyester présentant une bonne aptitude au moulage.
- Le polyéthylène téréphtalate est utilisé pour de nombreux produits, tels que des fibres et des films, en raison de son excellente résistance à la chaleur et aux produits chimiques et de ses excellentes propriétés mécaniques et électriques. Dans le domaine du moulage des matières plastiques, il présente toutefois, lorsqu'il est utilisé pour la production, par exemple, d'articles moulés par injection, de nombreuses imperfections provenant principalement de son comportement particulier à la cristallisation. Le polyéthylène téréphtalate cristallise très lentement à partir de l'état fondu et présente une température de transition du second ordre relativement élevée, de sorte que les moulages réalisés à partir de ce produit présentent une faible stabilité dimensionnelle et doivent être effectués à des températures supérieures aux températures normales de moulage.
- Il apparaît donc souhaitable, pour des applications faisant intervenir le moulage, d'accroître la vitesse de cristallisation du polyéthylène téréphtalate et d'abaisser sa température de transition du second ordre; on relève à ce sujet qu'une bonne partie de la technique connue en ce domaine fait mention de divers additifs utilisés dans ce but, par exemple, les demandes de brevet publiées, du Royaume-Uni N° 2.015.031 A et N° 2.015.014 A (Du Pont), N° 2.021.131 A (Toyobo), la demande de brevet européen publiée N° 0.021.648 (ICI), ainsi que le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3.368.995 (Teijin).
- C'est ainsi qu'un agent de formation de germes de cristallisation peut être ajouté au polyéthylène téréphtalate en vue d'accélérer sa cristallisation, ainsi qu'un plastifiant pour favoriser le mouvement moléculaire au sein de la composition et faciliter la cristallisation à de plus basses températures, et qu'un additif polymère peut être utilisé pour accroître les propriétés physiques tout en améliorant avantagement également la cristallisation. Il est en outre bien connu qu'il est avantageux d'inclure un renforcement fibreux, tel que de la fibre de verre, dans la composition.
- Il est par ailleurs connu d'incorporer au polybutylène téréphtalate (PBT) utilisé pour le moulage, dans ses compositions à mouler, une polycaprolactone de poids moléculaire 5000 à 300 000, soit en petites quantités pour jouer le rôle d'agent de démoulage du PBT (Publication de brevet japonais N° 1.058.455), soit en plus grandes quantités, pour améliorer la résistance au choc dans une composition renfermant une charge (Publication de brevet japonais N° 1.058.456). Aucune suggestion n'apparaît toutefois en cela, du fait que la polycaprolactone affecterait la vitesse de cristallisation du PBT, voire même du PET, étant donné que la vitesse de cristallisation du PBT est très bonne, et que des modifications de résilience ou des agents de démoulage sont habituellement sans rapport avec des vitesses de cristallisation d'un polymère.
- On a maintenant trouvé une nouvelle combinaison d'additifs permettant d'obtenir une composition à mouler de polyéthylène téréphtalate de propriétés avantageuses.
- C'est ainsi que, conformément à l'invention, une composition polyester à mouler comprend du polyéthylène téréphtalate ou un polyester contenant au moins 80% de motifs répétés de polyéthylène téréphtalate, de la polycaprolactone et un agent de formation de germes de cristallisation du polyéthylène téréphtalate, la polycaprolactone ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 10 000.
- De préférence, la composition renferme également des fibres de renforcement, par exemple de courtes longueurs de fibres de renforcement telles que des fibres de verre, bien qu'on puisse utiliser d'autres types de fibres capables de supporter les conditions de traitement auxquelles la composition est soumise.
- L'agent de formation de germes de cristallisation, ci-après appelé «nucléon», peut être soit un sel métallique d'un acide organique, par exemple un stéarate, un acétate ou un benzoate métallique, soit un matériau finement divisé qui ne fonde pas à la température du point de fusion du polyéthylène téréphtalate ou en dessous de cette température, par exemple du microtalc.

Le nucléon préféré est un stéarate d'un métal de groupe I, ou du microtalc d'une granulométrie inférieure à 20 microns.

De préférence, le stéarate du métal du groupe I est le stéarate de sodium, qui est un nucléon connu pour le polyéthylène téréphtalate et qui permet d'obtenir une nucléation plus facile du polyester. Le nucléon est utilisé de préférence en une quantité n'excédant pas 1% en poids de la composition, comprise notamment dans l'intervalle de 0,1 à 0,7% en poids. Toutefois, si l'on emploie un nucléon constitué par une matière solide finement divisée, il peut être utilisé en plus grandes proportions, par exemple jusqu'à six parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total, et il peut être utilisé, si on le désire, complémentarément à un nucléon de l'autre type. Cependant, lorsqu'on n'utilise pas de renforcement fibreux, la quantité de nucléon solide finement divisé ne dépassera pas de préférence 1,9 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère total.

Il y a lieu de noter que la nucléation maximale, lorsqu'on utilise un nucléon du type solide finement divisé, semble être obtenue aux mêmes valeurs aussi faibles qu'avec les stéarates métalliques, de sorte que lorsqu'on en utilise davantage, la quantité en excès joue le rôle d'une charge.

La polycaprolactone est un polyester aliphatique présentant un motif répété $[-CO-(CH_2)_5-O-]_n$, les groupes terminaux étant fonction de l'initiateur utilisé pour amorcer la polymérisation de la caprolactone. Dans la présente invention, les polymères de caprolactone ont un poids moléculaire moyen supérieur à 10 000, par exemple compris entre 10 000 et 300 000; des polycaprolactones de plus faible poids moléculaire peuvent être également ajoutées, par exemple celles correspondant à une valeur de n se situant entre 2 et 35, ce qui fournit un matériau allant du type prépolymère liquide à un produit solide circulaire à température ambiante.

De préférence, les polycaprolactones de poids moléculaire plus élevé ont un indice moyen (NA) de poids moléculaire d'au moins 20 500 et de préférence également un poids moléculaire NA non supérieur à 100 000.

La quantité de polycaprolactone de poids moléculaire plus élevé dans la composition sera également d'au moins 2,5 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total et peut atteindre, si on le désire, par exemple 25 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère total, mais la quantité de matière à plus faible poids moléculaire, éventuellement utilisée, est plus faible, par exemple jusqu'à 6 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total. (Par «polymère total», on entend, dans la présente description, le total de polyester à base de polyéthylène téréphtalate, plus la polycaprolactone à poids moléculaire plus élevé.)

La polycaprolactone de plus faible poids moléculaire peut être considérée lorsqu'elle est utilisée dans la composition, comme plastifiant pour le polyéthylène téréphtalate et peut être remplacée totalement ou partiellement par d'autres plastifiants. De tels plastifiants comprennent des esters d'acides aromatiques ou d'alcools aromatiques, tels que le dibenzyl adipate et le néopentyl glycol dibenzoate, et des polyéthers tels que des polyéthylène glycols. La quantité totale de plastifiant sera telle qu'indiquée pour la polycaprolactone de faible poids moléculaire précitée, et comprise de préférence entre 1 et 4 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère total.

Dans l'étude du comportement du polyéthylène téréphtalate lors de sa cristallisation, on a recours à l'analyse thermique différentielle (DTA) pour mesurer: a) la température de recristallisation (Tr), b) la température de transition vitreuse du second ordre (Tg) et c) la température de cristallisation à froid (Tc).

Dans la DTA, l'échantillon et un échantillon de référence inerte sont chauffés conformément à un programme de température prédéterminé. Leur différence de température (ΔT) et la température de l'échantillon (T) sont enregistrées en fonction du temps. Les variations endothermiques et exothermiques dans l'échantillon, telles que la fusion et la recristallisation, donnent lieu à des pics dans le tracé

ΔT et à des transitions du second ordre, telles que la transition vitreuse, ainsi qu'à des déplacements dans la courbe de base.

(a) est mesurée en chauffant le polymère jusqu'à sa fusion, puis en le refroidissant à vitesse constante jusqu'à ce que la recristallisation se produise.

(b) et (c) sont mesurées en fondant l'échantillon, en le refroidissant brusquement à basse température, puis en effectuant une DTA à vitesse de chauffage constante.

Pour le polyéthylène téréphtalate pur, Tr est d'environ 190° C, Tg est d'environ 90° C et Tc est d'environ 160° C. L'addition d'un nucléon, d'un plastifiant, etc., au polyéthylène téréphtalate a pour but d'accroître Tr et d'abaisser Tg et Tc, ainsi que d'accroître la vitesse de recristallisation.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail en se référant aux exemples ci-après.

Exemples:

Modes opératoires pour les essais

Les compositions sont préparées par traitement à fusion, dans une extrudeuse à vis jumelée, tous les ingrédients étant mélangés à sec et liés entre eux. Le verre est ajouté au mélange fondu polymère/additif par une seconde ouverture dans l'extrudeuse. Le polymère et les autres additifs nécessitent un séchage minutieux, de manière à avoir une très faible teneur en humidité (généralement inférieure à 0,02%).

La matière extrudée est fragmentée, et les granulés sont séchés à moins de 0,02% d'humidité, avant de procéder au moulage par injection. Dans l'évaluation des aptitudes au moulage, la température du moule joue un rôle très important. Dans les essais de tamisage au stade expérimental spécifiés ci-après, on fait varier la température du moule et l'on relève, à chaque température, la facilité du démoulage et l'aspect en surface du produit moulé. Si ce dernier adhère, ou si sa surface ne présente pas un bon aspect, la température du moule est augmentée jusqu'à ce que ces propriétés soient satisfaisantes.

Le poids moléculaire de la matière est déterminé par viscosimétrie par dilution dans de l'o-chlorophénol à 25° C, à l'aide de la relation indiquée par Ward (Trans Faraday Soc. 1957, 53, 1406):

$$[\eta] = 1,7 \times 10^{-4} M_n^{0,83}$$

Les mesures thermoanalytiques sont effectuées sur des matières extrudées qui ont été refondues à 290° C et trempées par immersion dans l'azote liquide. L'échantillon est examiné par analyse thermique différentielle (DTA) dans un dispositif d'analyse thermique simultanée du type «Stanton-Redcroft STA 780»; matière de référence: alumine; programme de chauffage: 10° C/min jusqu'à 350° C; refroidissement à 10° C/min ou de façon naturelle, selon la valeur la plus faible, jusqu'à température ambiante.

Une courbe DTA établie pour un échantillon trempé indique la transition vitreuse (Tg), une cristallisation secondaire exothermique (ou «froide») (Tc) et l'endotherme de fusion (Tm) lors du chauffage, ainsi que la recristallisation à partir de l'état fondu (Tr), par refroidissement. La grandeur du pic de cristallisation secondaire et la température à laquelle elle se produit illustrent l'efficacité des additifs dans l'amélioration de la cristallisation: un faible pic Tc (mesuré par rapport à la grandeur de Tm), et de basses températures Tc et Tg sont l'indice d'une cristallisation efficace. De même, une Tr élevée indique une cristallisation rapide à partir de l'état fondu.

Exemple 1:

On a indiqué au tableau I les résultats de l'analyse thermique obtenue sur des échantillons de polyéthylène téréphtalate extrudé contenant diverses quantités de polycaprolactone CAPA 601M (polycaprolactone d'un poids moléculaire NA de 45 000 à 50 000, distribuée par Interlox Chemicals Ltd).

Tableau I

% CAPA 601M	0	5	10	20
Tc (°C)	137	131/118*	124/110*	110/103*
Cristallinité relative (%)	30	37	26	29

*Double pic.

La cristallinité relative constitue une indication approximative de la cristallinité présente dans l'échantillon trempé, avant qu'il soit chauffé au-dessus de la température de cristallisation froide T_c.

$$\text{Cristallinité relative (\%)} = 100 \frac{(A_m - A_c)}{A_m}$$

où A_m est l'aire de l'endotherme de fusion;

A_c est l'aire de l'exotherme de cristallisation froide.

Les résultats indiqués au tableau I montrent que l'addition de polycaprolactone seule entraîne une chute marquée de T_c du polyéthylène téréphtalate, cela en l'absence d'un nucléon distinct, tel que le stéarate de sodium.

Exemples 2 à 5:

Afin d'étudier plus en détail l'effet de la polycaprolactone avec d'autres additifs sur la T_c du polyéthylène téréphtalate tel qu'utilisé dans l'exemple 1, on prépare, de la façon préalablement décrite, une série de compositions ayant la formulation de base suivante:

Polyéthylène téréphtalate (PET)	70 parties
Fibres de verre, 3 mm	30 parties
Polycaprolactone	comme spécifié
Stéarate de sodium	comme spécifié

Le PET est un polymère de qualité fibreuse terne, ayant un indice de viscosité limite de 0,54, c'est-à-dire un poids moléculaire d'environ 16 600, renfermant du dioxyde de titane comme agent de délustrage.

Résultats

Le tableau II indique la température du pic de cristallisation froide (T_c) pour une série de matériaux contenant des quantités variables d'une polycaprolactone (CAPA 601M, fabriqué par Interlox Chemicals Ltd), 0,5% en poids de stéarate de sodium, et 3,0% en poids d'une polycaprolactone (CAPA 200, fabriqué par Interlox Chemicals Ltd) de poids moléculaire moyen 550.

Tableau II

Exemples N°	Polycaprolactone de poids moléculaire plus élevé % en poids	T _c
2	0	107
3	5	104
4	10	97
5	20	72 & 84 (double pic)

Il ressort de l'examen de ces résultats que la présence de stéarate de sodium et de deux polycaprolactones dans le matériau a pour effet d'abaisser encore plus la température T_c, cela de façon très notable par rapport à l'exemple 1.

Exemples 6 à 9:

Le tableau III indique les compositions et les propriétés physiques de produits moulés d'essai à échelle réduite, fabriqués en PET du même type que précédemment, mais contenant l'une ou les deux qualités de polycaprolactone, à savoir CAPA 240 d'un poids moléculaire moyen de 4000 (fabriqué par Interlox Chemicals Ltd) et CAPA 601M, comme dans l'exemple 1. Dans ces compositions, les quantités de tous les ingrédients, à l'exception des fibres de verre, sont données en parties en poids, une composition ne renfermant

pas de caprolactone étant spécifiée à titre de comparaison. La teneur en fibres de verre est donnée en pourcentage en poids de la composition totale, dans chaque cas.

Tableau III

Exemples N°	6	7	8	9
PET	100	90	90	100
CAPA 601 M	0	10	10	0
CAPA 240	3	3	0	0
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5	0,5
Pourcentage de fibres de verre	37	26	29	29
Résistance à la traction, MPa	132	127	119	122
Module de traction, GPa	12,4	10,9	9,0	9,7
Pourcentage, allongement	2,7	3,3	3,3	4,0
Résistance à la flexion, MPa	199	205	194	195
Module de flexion, GPa	10,4	10,3	8,6	8,4
Résilience Charpy sur éprouvette entaillée, KJ/m ²	8,2	11,8	12,5	6,8
Résilience Charpy sur éprouvette non entaillée, KJ/m ²	22,0	32,0	31,0	22,6

Propriétés au moulage

Les trois matériaux des exemples 6, 7 et 8 se détachent des moules respectifs à 100° C, bien qu'avec un aspect de surface peu satisfaisant.

A une température du moule de 105° C, l'exemple 6 donne une face complètement mate sur un disque d'absorption d'eau (WA), avec une matité considérable sur l'autre face. L'exemple 7, à une température du moule de 101° C, donne une bien moindre matité, mais avec des traces d'écoulement supplémentaires.

A une température du moule de 116° C, l'exemple 7 fournit une pièce moulée de surface brillante, et les exemples 6 et 8 donnent 10% de matité de la surface, à une température du moule de 115° C. Par contre, on obtient dans l'exemple 9 des moulages à 50% de matité de la surface, à une température du moule de 119° C.

On a englobé les résultats de l'exemple 8, afin de montrer que la plastification supplémentaire de la polycaprolactone de plus faible poids moléculaire donnait un meilleur fini de la surface: dans l'exemple 8, en l'absence de la polycaprolactone à faible poids moléculaire, l'aspect est plus mauvais que celui de l'exemple 7. On peut constater en conclusion que l'inclusion de la polycaprolactone à plus haut poids moléculaire dans les compositions abaisse la température de cristallisation froide et améliore la résilience par rapport à l'emploi de matériaux de plus faible poids moléculaire.

Dans tous les exemples ci-après, les compositions sont indiquées en parties en poids, à l'exception des teneurs en fibres de verre qui, lorsqu'elles sont mentionnées, sont indiquées en pourcentages en poids de la composition totale.

Exemples 10 à 12:

Le tableau IV indique les compositions et les propriétés physiques des moulages d'essai à échelle réduite, réalisés à partir de PET du même type que précédemment, mais renfermant uniquement des polycaprolactones de plus haut poids moléculaire. Dans les exemples 11 et 12, la polycaprolactone utilisée est la CAPA 601M, qui est une polycaprolactone de poids moléculaire moyen compris entre 25 000 et 30 000, également fabriquée par Interlox Chemicals Limited.

(Tableau en page suivante)

L'exemple 10 donne des pièces moulées d'essai à 10% de surface mate, pour une température du moule de 113° C. Les exemples 11 et 12 donnent tous deux des pièces moulées à 20% environ de surface mate, pour une température du moule de 114° C.

Tableau IV

Exemples N°	10	11	12
PET	90	90	95
CAPA 601M	0	10	5
CAPA 600M	10	0	0
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	27	32	34
Résistance à la traction, MPa	112	123	131
Module de traction, GPa	11,2	9,6	10,6
Allongement %	3,1	3,5	3,2
Résistance à la flexion, MPa	177	189	198
Module de flexion, GPa	8,5	9,2	9,7
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	11,3	12,5	8,1
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	30	33	27
Energie, J (pesée des gouttes)	0,63	0,59	0,59
Température du moule	pas de données	99°C	100°C
Fini de la surface sur le disque moulé		surface à environ 50% mate	une face mate, l'autre à 50% mate

Exemples 13 et 14:

Ces exemples illustrent l'emploi d'autres plastifiants à la place de polycaprolactone de faible poids moléculaire dans des compositions de PET renfermant une polycaprolactone de poids moléculaire élevé et du stéarate de sodium. Le tableau V indique des compositions et les propriétés physiques des moulages d'essai à échelle réduite, comme précédemment. Le PET utilisé est le même que précédemment, et la polycaprolactone est la CAPA 601M, comme dans l'exemple 1. Les quantités des ingrédients sont données en parties en poids.

Tableau V

Exemples N°	13	14
PET	90	90
CAPA 601M	10	10
Néopentyl glycol dibenzoate	3	0
Dibenzyl adipate	0	3
Stéarate de sodium	0,5	0,5
% de fibres de verre	30	26
Résistance à la traction, MPa	112	103
Module de traction, GPa	9,6	8,2
Allongement %	3,0	3,3
Résistance à la flexion, MPa	183	163
Module de flexion, GPa	9,5	7,5
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	8,9	9,4
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	> 25,1	22,4
Energie, J (pesée des gouttes)	0,31	0,55
Température du moule	100°C	99°C
Fini de la surface sur le disque moulé	une face mate, l'autre à 50% mate	environ 10% de surface mate

Ces deux exemples donnent des pièces moulées dont la surface est brillante pour une température du moule de 115°C.

Exemples 15 à 18:

Ces exemples illustrent l'emploi d'une polycaprolactone de plus faible poids moléculaire moyen (NA) comme additif principal, avec du dibenzyl adipate (DBA) comme plastifiant et du stéarate de sodium comme nucléon.

Des moulages d'essai à échelle réduite sont réalisés comme précédemment, et les détails des compositions et des propriétés physiques des pièces obtenues à partir de ces moulages sont donnés ci-après au tableau VI. Le PET utilisé est un polymère, de qualité fibreuse, de poids moléculaire 16 600, et la polycaprolactone est la CAPA 600M de poids moléculaire moyen 25 300 à 30 000.

Tableau VI

Exemples N°	15	16	17	18
PET	90	90	90	90
CAPA 600M	10	10	10	10
DBA	0	1	3	3
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5	1,0
% fibres de verre	27	22	22	26
Température du moule, °C	115	105	105	100
Résistance à la traction, MPa	112	90	83	77
Module de traction, GPa	8,8	7,3	7,0	7,7
Allongement (% à la rupture)	3,1	2,7	2,9	2,5
Résistance à la flexion, MPa	177	159	144	129
Module de flexion, GPa	8,5	7,3	6,9	7,4
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	11,3	6,7	6,1	6,4
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	30	21	18	14

On a observé, dans ces essais à échelle réduite, des variations de la teneur en verre entraînant une chute très accentuée des valeurs des propriétés mécaniques entre les exemples 15 et 16. La température du moule indiquée est celle requise pour obtenir un moulage à surface brillante.

Exemples 19 à 21:

Ces exemples étudient l'effet obtenu sur la température du moule, en faisant varier la teneur d'un plastifiant (dibenzyl adipate). Le PET utilisé est celui de qualité fibreuse (poids moléculaire 16 600); la polycaprolactone est la CAPA 601M (poids moléculaire moyen 45 000-50 000) et des moulages d'essai à échelle réduite sont réalisés comme précédemment. Le tableau VII ci-après fournit tous les détails relatifs aux compositions et aux propriétés physiques des pièces moulées obtenues.

Tableau VII

Exemples N°	19	20	21
PET	90	90	90
CAPA 601M	10	10	10
DBA	0	3	6
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	29	26	23
Température du moule, °C	115	110	105
Résistance à la traction, MPa	119	102	89
Module de traction, GPa	9,0	8,8	6,9
Allongement %	3,3	2,8	3,1
Résistance à la flexion, MPa	194	169	151
Module de flexion, GPa	8,6	8,6	6,8

Tableau VII (suite)

Exemples N°	19	20	21
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	12,5	8,0	7,7
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	> 25	20	16

Il y a lieu de noter que, dans cette série d'exemples, la variation de la teneur en verre n'est pas suffisante pour avoir un effet appréciable sur la température du moule, bien qu'elle doive affecter les propriétés physiques des pièces moulées. L'utilisation de plastifiant améliore la température du moule, mais réduit les propriétés physiques des pièces moulées.

Exemples 22 et 23:

Ces deux exemples fournissent une comparaison directe entre deux qualités différentes de PET, en utilisant les mêmes quantités de polycaprolactone (CAPA 601M, de poids moléculaire moyen 45 000-50 000), de dibenzyl adipate, de stéarate de sodium et de verre. Pour assurer des proportions identiques de verre, ces compositions furent prémélangées et introduites dans une extrudeuse-mélangeuse à échelle réduite, par une ouverture. Cela a toutefois un effet défavorable sur les propriétés physiques des pièces moulées, de sorte que les valeurs obtenues ne sont pas comparables à celles d'autres exemples.

Le tableau VIII ci-après fournit les détails relatifs aux compositions et aux propriétés physiques des pièces moulées obtenues.

Tableau VIII

Exemples N°	22	23
PET, type	fibre	flacon
Poids moléculaire	17 000	27 000
PET	90	90
CAPA 601M	10	10
DBA	3	3
Stéarate de sodium	0,5	0,5
% fibres de verre	30	30
Température du moule, °C	110-115	110-115
Résistance à la traction, MPa	95	106
Allongement %	5,1	5,7
Résistance à la flexion, MPa	162	188
Module de flexion, GPa	8,3	8,6
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	6,4	8,3
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	22	36

Il y a lieu de noter que la température minimale du moule pour des pièces moulées à surface brillante est la même pour les deux compositions, les propriétés physiques des pièces moulées étant toutefois meilleures lorsqu'on utilise le PET à poids moléculaire plus élevé.

Exemples 24 à 26:

Dans ces exemples, on utilise le PET dans des compositions sans renforcement fibreux et l'on illustre l'effet de la polycaprolactone à haut poids moléculaire.

Les compositions sont préparées et essayées à échelle réduite, comme précédemment, les détails relatifs aux compositions et aux propriétés des pièces moulées étant indiqués au tableau IX ci-après.

Tableau IX

Exemples N°	24	25	26
PET	100	90	80
CAPA 601M	0	10	20
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
Résistance à la traction, MPa B	32*	52	55
Résistance à la flexion, MPa	97 ^B	81 ^B	71 ^C D
Module de flexion, GPa	3,1	2,6	2,3
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	3,3	5,1	8,1
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	11	16	70
Température du moule, °C	120	103	105
Aspect	mat	brillant	tacheté
Démoulage	collant	bon	médiocre

B: à la rupture.

CD: écart conventionnel.

*: échantillon comportant trop de poches.

Pour une addition de 10 parties en poids pour 100 parties du polymère total, la polycaprolactone a très nettement amélioré l'aptitude au moulage du PET renfermant un nucléon, de l'exemple 24. Pour une addition plus élevée, l'aptitude au moulage est encore améliorée par rapport à l'exemple 24 et la résilience est aussi améliorée par rapport à l'exemple 25, mais la surface des pièces moulées est tachetée et le démoulage est médiocre à cette température du moule.

Exemples 27 à 29:

Dans ces exemples, les compositions sont préparées en utilisant le PET de qualité fibreuse (poids moléculaire: 16 600), des fibres de verre, du stéarate de sodium et deux polycaprolactones différentes, un de ces exemples ne renfermant pas de polycaprolactone pour servir de témoin.

Dans les exemples précédents, les fibres de verre étaient toutes constituées par des brins coupés de 3 mm mais, dans ce cas, le verre formait un stratifil continu qui était envoyé au travers d'un second orifice (en aval) d'une extrudeuse-mélangeuse à vis jumelée, du type «Werner et Pfeiderer», et fragmenté lorsque la composition était mélangée.

Les détails relatifs aux compositions et aux propriétés des moulages d'essai sont donnés ci-après au tableau X.

Tableau X

Exemples N°	27	28	29
PET	90	100	90
CAPA type	600M	—	601M
CAPA, parties en poids	10	0	10
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	27	26	26
Résistance à la traction, MPa	114	87	117
Module de traction, GPa	9,7	8,4	10,4
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	7,5	5,2	7,6
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	20	13	19

Les propriétés mécaniques sont déterminées sur des matières qui sont toutes moulées à 110 °C. Les compositions renfermant les polycaprolactones présentent des propriétés mécaniques nettement améliorées.

Les propriétés relatives de moulage des trois compositions furent étudiées en faisant varier les températures du moule sur la machine à mouler par injection. Le brillant des pièces moulées a également été mesuré en utilisant une tête de brillancemètre «Eel Varispec», avec un angle d'incidence et de réflectance de 45°. Le galvanomètre de

contrôle a été réglé à 100% pour la plaque de base en verre, et des pièces moulées en forme de disques de 50,8 mm furent examinées sur les deux faces. Les mesures furent effectuées sur cinq disques pour chaque composition et les moyennes relevées, ce qui a donné les pourcentages indiqués au tableau XI ci-après.

Tableau XI

Exemples N°	Température du moule (° C)			
	100-105	110-115	120-125	130-135
27	mat collant 21%	brillant démoulage facile 31%		
28	mat et rugueux non collant 7%	mat et rugueux collant 13%	mat collant 26%	brillant collant 35%
29	mat collant 16%	brillant démoulage facile 29%		

Exemples 31 à 35:

Ces exemples illustrent l'emploi d'un autre nucléon, le nucléon choisi étant une matière solide finement divisée (microtalc, en particules de diamètre moyen 0,75 micron, dont 99% sont de diamètre inférieur à 10 microns). Les compositions sont préparées et les moulages d'essai fabriqués à échelle réduite en utilisant des brins de fibres de verre coupés de 3 mm, comme précédemment. On utilise

dans ces exemples deux qualités différentes de PET: qualité «fibre», de poids moléculaire 16 600 et qualité «flacon», de poids moléculaire 24 000, avec ou sans polycaprolactone CAPA 601P (fabrication Interlox Chemicals Ltd), de poids moléculaire moyen 45 000-50 000.

Les détails relatifs aux compositions et aux moulages d'essai obtenus à partir de celles-ci sont donnés ci-après au tableau XII.

Tableau XII

Exemples N°	31	32	33	34	35
PET, qualité	fibre	flacon	fibre	flacon	fibre
PET	100	100	90	90	95
CAPA 601P	—	—	10	10	5
Talc	5	5	5	5	5
% fibres de verre	30	30	30	30	30
Résistance à la traction, MPa	107	115	97	107	113
Module de traction, GPa	10,5	10,2	10,4	10,2	10,5
Allongement (%)	1,9	2,1	1,7	2,2	2,9
Résistance à la flexion, MPa	180	197	166	181	173
Module de flexion, GPa	10,0	9,8	8,7	9,1	9,7
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	6,4	7,6	9,5	12,7	11,7
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	25	38	35	41	41
Température pour le brillant	> 130°C	> 130°C	120°C	120°C	130°C
Démoulage	très médiocre	très médiocre	excellent	excellent	excellent

Tous les matériaux furent préparés par «alimentation combinée», telle qu'utilisée dans les exemples 22 et 23.

Exemples 36 à 40:

Ces exemples illustrent l'effet obtenu sur les propriétés du moulage et la résilience, en faisant varier la quantité de polycapro-

lactone à haut poids moléculaire (CAPA 601M) dans les compositions de PET. Le PET utilisé était de qualité fibreuse et l'on utilisa la méthode d'alimentation combinée pour garantir une teneur cohérente en fibres de verre (comme dans les exemples 22 et 23).

Les détails relatifs aux compositions, à la résilience et aux propriétés de moulage sont donnés ci-après, au tableau XIII.

Tableau XIII

Exemples N°	36	37	38	39	40
PET	100	95	90	80	70
CAPA 601M	—	5	10	20	30
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	20	20	20	20	20
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	4,3	4,3	6,9	8,1	5,2
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	12	14	25	23	14
Température pour le brillant, °C	130	124	119	env. 108	—
Démoulage	très médiocre	excellent	excellent	acceptable	très médiocre

Il y a lieu de noter que les propriétés de moulage sont améliorées dans une large mesure par des additions de 5 et 10 parties de polycaprolactone, mais les propriétés de démoulage recommencent alors à se détériorer.

Les mesures de brillance furent effectuées sur les exemples 36 à 38 en utilisant la tête de brillancemètre «Eel Varispec», comme précédemment.

Les résultats de ces mesures sont données ci-après, au tableau XIV.

Tableau XIV

Exemples N°	Température du moule	Brillance
36	120 °C	30%
37	120 °C	39%
38	110 °C	31%

Exemples 41 à 43:

Ces exemples illustrent l'amélioration apportée dans les caractéristiques de moulage résultant de l'emploi de plastifiants à bas poids moléculaire, bien qu'on observe une certaine détérioration dans les propriétés physiques. L'alimentation combinée est utilisée pour les fibres de verre, comme dans les exemples 22 et 23. Les détails relatifs aux compositions et aux propriétés des moulages d'essai obtenus à partir de celles-ci sont donnés au tableau XV ci-après.

Tableau XV

Exemples N°	41	42	43
PET	90	90	90
CAPA 601M	10	10	10
Dibenzyl azélate	—	3	—
PEG-6000	—	—	3
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	20	20	20
Résistance à la traction, MPa	91	63	66
Module de traction, GPa	6,3	6,4	6,6
Allongement %	2,2	1,3	1,2
Résistance à la flexion, MPa	134	102	108
Module de flexion, GPa	6,5	6,5	6,3
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	6,9	4,5	4,9
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	25	10	11
Température pour le brillant, °C	119	111	111
Démoulage	(excellent)	(excellent)	(excellent)

PEG-6000 = polyéthylène glycol, poids moléculaire 6000.

Exemples 44 à 46:

Ces exemples illustrent l'effet résultant d'un accroissement de la quantité de fibres de renforcement dans la composition. Le PET utilisé était de qualité «flacon», d'un poids moléculaire de 24 000 et le verre fut ajouté par alimentation en stratifiés, dans une seconde ouverture de l'extrudeuse-mélangeuse, comme dans les exemples 27 à 29.

Les détails des compositions sont donnés au tableau XVI ci-après, conjointement avec les propriétés physiques des moulages d'essai réalisés à partir de ces compositions.

Dans les exemples 44 et 45, on a également effectué une estimation du point de déformation thermique en utilisant la procédure BS 2782, partie 1, méthode 121A, comme méthode d'essai. Les résultats de cette estimation figurent également au tableau XVI, les pièces utilisées pour cet essai ayant été moulées à 85 °C.

Tableau XVI

Exemples N°	44	45	46
PET	90	90	90
CAPA 601M	10	10	10
Stéarate de sodium	0,5	0,5	0,5
% fibres de verre	15	30	45
Résistance à la traction, MPa	88	128	182
Module de traction, GPa	5,8	9,7	16,2
Allongement à la rupture (%)	2,0	2,2	2,0
Résistance à la flexion, MPa	135	196	239
Module de flexion, GPa	5,7	9,2	12,9
Résilience Charpy, avec entaille, KJ/m ²	7,5	9,9	12,3
Résilience Charpy, sans entaille, KJ/m ²	18	29	37
Température du moule (°C)	Les trois matériaux, moulés à 120 °C ont une surface brillante; démoulage facile.		
Démoulage			
Point de déformation thermique (°C)	> 182	> 182	

Exemples 47 et 48:

Ces exemples illustrent l'emploi de polycaprolactone de faible poids moléculaire. Le PET utilisé est de qualité fibreuse, avec un poids moléculaire de 16 600, et le nucléon est le stéarate de sodium.

Deux polycaprolactones différentes sont utilisées, l'une étant la CAPA 600M, de poids moléculaire moyen 25 000-30 000, utilisée précédemment, l'autre étant une polycaprolactone de poids moléculaire moyen 15 000, distribuée par «Union Carbide» sous la désignation «PCL-0300».

Les détails des compositions préparées à partir de ces matériaux sont donnés, ci-après, au tableau XVII, conjointement avec certaines propriétés physiques des échantillons moulés. Les deux compositions fournissent des pièces moulées de surface brillante, pour une température du moule de 115° C.

Tableau XVII

Exemples N°	47	48
PET	90	90
PCL-0300	10	—
CAPA 600M	—	10
Stéarate de sodium	0,5	0,5
% fibres de verre (3 mm)	20	20
Résistance à la traction, MPa	90	91
Module de traction, GPa	6,8	6,7
Allongement %	2,6	2,5