

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 533 493

21 N° d'enregistrement national :

82 16242

51 Int Cl³ : B 29 C 1/04; C 08 L 67/02; C 10 M 3/22.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23 septembre 1982.

30 Priorité

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 30 mars 1984.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMI-
QUES. — FR.

72 Inventeur(s) : Yves Bonin.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Maurice Trolliet.

54 Procédé pour l'amélioration de la démoulabilité des polyesters thermoplastiques et les compositions de moulage entrant dans le cadre de ce procédé.

57 L'invention concerne un procédé pour l'amélioration de la démoulabilité des polyesters thermoplastiques de nature mixte aliphatique/aromatique ou entièrement aromatique.

Conformément à ce procédé, aux compositions de moulage comprenant le polyester thermoplastique et éventuellement un agent nucléant et/ou un agent plastifiant et/ou au moins une charge de remplissage ou de renforcement et/ou un agent ignifugeant, on ajoute, avant la transformation en article conformé, un polyester saturé entièrement aliphatique obtenu par réaction d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique saturé ayant de 2 à 14 atomes de carbone avec au moins un polyol aliphatique saturé ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

L'invention concerne également les compositions de moulage qui entrent dans le cadre de ce procédé.

FR 2 533 493 - A1

D

PROCEDE POUR L'AMELIORATION DE LA DEMOULABILITE DES POLYESTERS
THERMOPLASTIQUES ET LES COMPOSITIONS DE MOULAGE ENTRANT
DANS LE CADRE DE CE PROCEDE

05 La présente invention concerne un procédé pour l'amélioration de la démoulabilité des polyesters thermoplastiques lors de leur transformation en articles conformés par moulage par transfert, par injection ou par extrusion.

Les polyesters thermoplastiques, notamment le polytéréphtalate d'éthylène-glycol (en abrégé PET) et le polytéréphtalate de butane-1,4 (en abrégé PBT), sont utilisés pour de nombreuses applications industrielles en raison de leur excellente résistance à la chaleur, de leur bonne résistance aux produits chimiques et de leurs bonnes propriétés mécaniques et électriques. De plus, leur fabrication en 15 gros tonnages pour l'industrie du textile et du film conduit à un prix de revient très concurrentiel.

Ces avantages importants ne peuvent malheureusement pas être valorisés totalement en raison des difficultés que l'on rencontre en général lors des opérations de démoulage des articles conformés fabriqués.

20 L'adhérence des polyesters thermoplastiques sur les moules métalliques employés est en effet importante. L'existence de cette adhérence conduit à faire appel à des temps de refroidissement longs avant le démoulage pour obtenir des articles non déformés. Il arrive même, lors du moulage d'articles présentant des formes complexes, que 25 l'on ne puisse pas sortir l'objet du moule, quelle que soit la durée du refroidissement.

De manière habituelle, pour améliorer la démoulabilité d'articles conformés en matière polymérique, on mélange avec la résine des lubrifiants tels que par exemple l'acide stéarique et ses sels 30 minéraux, l'alcool stéarique, les stéréamides, les cires esters, la paraffine. Ces lubrifiants ne donnent cependant pas des résultats satisfaisants avec les polyesters ; certains comme l'acide stéarique et ses sels, l'alcool stéarique et les cires esters peuvent donner lieu à des réactions parasites de transestérification, tandis que d'autres comme 35 les stéréamides et la paraffine sont peu efficaces. Pour opérer un

démoulage facile d'articles en PBT, on a proposé dans la demande japonaise non examinée publiée sous le n° 76/58455 de faire appel avantageusement à des polycaprolactones à la place des lubrifiants classiques précités.

05 Poursuivant des travaux dans ce domaine de la technique, la demanderesse a maintenant trouvé qu'il existe d'autres composés inertes vis à vis des polyesters thermoplastiques dans les conditions habituelles de transformation qui sont capables de diminuer fortement l'adhérence dans le moule et d'augmenter notablement par voie de conséquence les
10 cadences de moulage et qui, de plus et de manière inattendue, peuvent être plus performants que les polycaprolactones antérieurement décrites.

Plus spécifiquement, la présente invention concerne un procédé pour l'amélioration de la démoulabilité des polyesters thermoplastiques de nature mixte aliphatique/aromatique ou entièrement aromatique qui est
15 caractérisé en ce que, aux compositions de moulage comprenant le polyester thermoplastique et éventuellement un agent nucléant et/ou un agent plastifiant et/ou au moins une charge de remplissage ou de renforcement et/ou un agent ignifugeant, on ajoute, avant la transformation en article conformé, un polyester saturé entièrement
20 aliphatique présentant une masse moléculaire d'au moins 1 000 obtenu par réaction d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant de 2 à 14 atomes de carbone avec au moins un polyol aliphatique saturé comportant de 2 à 8 atomes de carbone.

Plus précisément, les polyesters aliphatiques qui sont utilisés
25 ici comme agents de démoulage peuvent dériver d'acides tels que par exemple : les acides malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque, sébacique, undécanedioïque, dodécanedioïque, tridécanedioïque ; et leurs mélanges. Les composés hydroxylés dont dérivent ces polyesters peuvent être par exemple :
30 l'éthylène-glycol, les propanediols-1,2 et -1,3, les butanediols-1,2, -2,3, -1,3 et -1,4, le pentanediol-1,5, le diméthyl-2,2 propanediol-1,3, l'hexanediol-1,6 ; leurs mélanges ; et les mélanges de l'un des diols précités avec un polyol de fonctionnalité supérieure à 2 comme du glycérol, du triméthylolpropane, du pentaérythrol, du sorbitol, la
35 proportion du polyol de fonctionnalité supérieure à 2 dans le mélange des

polyols utilisés étant alors déterminée de manière à obtenir un polyester pour lequel le point de gel n'est pas atteint et qui conserve par voie de conséquence un caractère fusible.

On donne la préférence, dans la présente invention, aux
05 polyesters aliphatiques saturés dont la masse moléculaire est comprise entre environ 5 000 et environ 60 000 et qui dérivent des diacides sébacique, undécanedioïque, dodécanedioïque et tridécanedioïque et leurs mélanges et des réactifs hydroxylés consistant dans l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, leurs mélanges et les mélanges de
10 l'un des diols précités avec du triméthylolpropane.

Le polydodécanedioate d'éthylèneglycol et le polydodécanedioate de butanediol-1,4 de masse moléculaire comprise entre 5 000 et 60 000 conviennent tout particulièrement bien.

Les quantités du polyester aliphatique saturé utilisé dans
15 l'invention comme agent de démoulage sont comprises en général entre 0,1 % et 10 % en poids par rapport au polyester thermoplastique de base et de préférence entre 0,5 % et 5 %.

S'agissant du polyester thermoplastique de base dont la présente invention se propose d'améliorer les propriétés de démoulabilité, il peut
20 être obtenu d'une multitude de façons qui sont bien connues des experts en ce domaine. Ces polyesters thermoplastiques peuvent être préparés par réaction d'au moins un acide polycarboxylique ne comportant pas d'insaturation éthylénique avec au moins un polyol ne comportant pas d'insaturation éthylénique et parmi les réactifs soumis à la
25 polycondensation l'un au moins doit être de nature aromatique.

Des acides carboxyliques utilisables comprennent par exemple : des diacides comme l'acide orthophtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, les acides naphthalènedicarboxyliques-1,4 et -2,6, l'acide adipique, l'acide sébacique ; leurs mélanges ; et les mélanges de
30 l'un des diacides précités avec un polyacide de fonctionnalité supérieure à 2 comme l'acide trimésique, l'acide pyromellique.

Des polyols utilisables comprennent par exemple : des diols aromatiques ou des diphénols comme le bisphénol A, la phénolphtaléine, le résorcinol, l'hydroquinone, le catéchol, les naphthalène-diols ; des diols
35 aliphatiques ayant de 2 à 8 atomes de carbone comme l'éthylèneglycol, les

propanediols-1,2 et 1,3, les butanediols-1,2, -2,3, -1,3 et -1,4, le pentanediol-1,5, l'hexanediol-1,6 ; leurs mélanges ; et les mélanges de l'un des diols précités avec un polyol de fonctionnalité supérieure à 2 comme du glycérol, du triméthylolpropane, du pentaérythrol, du sorbitol.

05 Des polyesters thermoplastiques typiques que entrent de préférence dans le cadre de la présente invention comprennent les homo- et copolyesters dérivés d'au moins un acide dicarboxylique aromatique et d'au moins un diol aliphatique comme par exemple le polytéréphtalate d'éthylène glycol, le polytéréphtalate de propanediol-1,3, le
10 polytéréphtalate de butanediol-1,4, le polytéréphtalate de pentanediol-1,5 et les copolyesters contenant, à côté des motifs de récurrence téréphtalate d'alkylène correspondant aux espèces mentionnées ci-avant, d'autres motifs dérivés de diacide(s) aromatique(s) et/ou de diol(s) aliphatique(s).

15 A noter que des polyesters typiques comprennent encore les copolyesters qui sont préparés par réaction, soit du mélange d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un diacide aliphatique ou d'un triacide avec un diol aliphatique, soit d'un acide dicarboxylique aromatique avec un mélange d'un diol aliphatique et d'un triol aliphatique.

20 Les polyesters thermoplastiques qui sont tout particulièrement visés par la présente invention comprennent le PET, le PBT et leurs copolyesters contenant au moins 80 % en mole de motifs de récurrence téréphtalate d'éthylène et téréphtalate de butylène. Comme comonomères préférés pour la formation desdits copolyesters, on utilise des acides
25 comme l'acide isophtalique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide trimésique, des diols comme l'éthylène glycol (dans le cas du PBT), le butanediol-1,4 (dans le cas du PET), le propanediol-1,3 et des triols comme le glycérol et le triméthylolpropane.

Les polyesters thermoplastiques utilisés présentent en général
30 un indice de viscosité supérieure à 500 et de préférence compris entre 600 et 1 300. L'indice de viscosité est mesuré à 25 °C sur une solution à 1 % en poids du polyester dans l'orthochlorophénol. L'indice de viscosité est égal à 1 000 fois la viscosité réduite qui est elle-même égale au rapport de la viscosité spécifique sur la concentration.

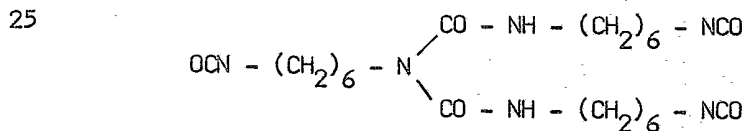
35 On peut modifier éventuellement le polyester thermoplastique de

base en lui incorporant, lors du mélangeage dudit polyester avec l'agent de démoulage conforme à la présente invention et éventuellement avec le (ou les) autre(s) additif(s) prévu(s), une petite quantité, représentant 0,1 à 5 % du poids du polyester thermoplastique, d'un polyisocyanate.

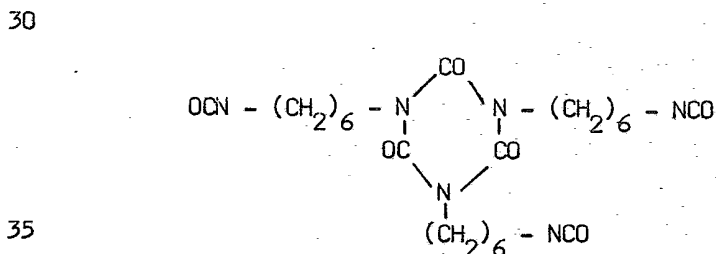
05 Le polyisocyanate utilisable peut être un polyisocyanate simple ou un prépolymère de polyuréthane à groupements isocyanates terminaux. Les polyisocyanates simples peuvent être aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques. Ils ont une fonctionnalité égale ou supérieure à 2. Parmi les polyisocyanates on peut citer à titre d'exemple :

10 l'hexaméthylène diisocyanate, le butylène diisocyanate, le toluylène diisocyanate-2,4 ou -2,6, le p-phénylène diisocyanate, le cyclohexylène-1,4 diisocyanate, le diisocyanato-4,4' diphénylméthane, le diisocyanato-4,4' diphényléther, les polyarylènes polyisocyanates de fonctionnalité supérieure à 2 obtenus à partir des produits de
15 condensation aniline-formaldéhyde.

On peut en outre utiliser des polyisocyanates modifiés obtenus à partir des polyisocyanates simples par polymérisation ou par réaction avec des composés polyfonctionnels de faible masse moléculaire et comportant des atomes d'hydrogène actif (polyol, polyamine,
20 polyaminoalcool, etc.). Ces polyisocyanates modifiés comportent en plus des groupements isocyanates des groupements notamment uréthane, urée, allophanate, isocyanurique, uretdione, carbodiimide, biuret. Parmi les polyisocyanates modifiés on peut citer à titre d'exemple : le biuret de l'hexaméthylène diisocyanate de formule :



et l'isocyanurate de l'hexaméthylène diisocyanate de formule :



Comme on l'a mentionné ci-avant, les compositions de moulage qui entrent dans le cadre du procédé selon la présente invention peuvent comprendre, à côté du polyester thermoplastique modifié éventuellement de la manière indiquée ci-avant et du polyester saturé aliphatique utilisé
05 comme agent de démoulage, un agent nucléant et/ou un agent plastifiant et/ou au moins une charge de remplissage ou de renforcement et /ou un agent ignifugeant.

L'agent nucléant peut être l'un quelconque des composés connus à cet effet dans l'art antérieur. Il est choisi de préférence parmi les
10 sels métalliques dérivés d'acides organophosphoniques, organophosphiniques et organophosphoneux. On se reportera à la demande française déposée le 20 mars 1981 sous le n° 81/05 797 pour obtenir une description plus détaillée de ce type de matière. Les quantités d'agent nucléant sont comprises en général entre 0,05 % et 10 % en poids par rapport au
15 polyester thermoplastique.

L'agent plastifiant utilisable peut être l'un quelconque des composés connus à cet effet dans l'art antérieur. Il est choisi de préférence parmi les β -dicétones comportant de 14 à 43 atomes de carbone, les huiles végétales époxydées, les esters époxydés dérivés de l'acide
20 oléique ou des acides gras du tallöl, les esters de l'acide EMPOL. On se reportera là encore à la demande française précitée pour avoir plus de détail sur ce type de matière. Les quantités d'agent plastifiant sont comprise en général entre 1,5 % et 15 % en poids par rapport au polyester thermoplastique.

Les charges de remplissage ou de renforcement qui peuvent être
25 utilisées sont très diverses. Il peut s'agir d'une matière fibreuse comme : des fibres d'amiante ; des fibres de carbone ; des fibres de carbure ou de nitrure d'un métal ou d'un métalloïde telles que des fibres de carbure de silicium, de nitrure de silicium, de carbure de bore ; des
30 fibres organiques pouvant résister à la chaleur ; et, de préférence, des fibres de verre. Ces fibres de verre peuvent être des fibres de verre ordinaire ou des fibres de verre ensimées par un produit polymérique et éventuellement traitées par exemple à l'aide de silane. Généralement, les fibres mises en oeuvre présentent un diamètre se situant entre 3 et 30 μ m
35 et une longueur inférieure à 10 mm. La charge peut être constituée encore

par notamment des microbilles de verre et des charges lamellaires comme des paillettes de mica, du talc. Les proportions de charge(s) peuvent atteindre 100 % du poids du polyester thermoplastique ; elles sont de préférence comprises entre 20 % et 60 %.

05 Les ignifugeants utilisables comprennent notamment le phosphore rouge et les composés organiques monomères halogénés tels que par exemple l'anhydride de l'acide tétrafluoro-phtalique ou tétrabromo-phtalique, l'oxyde de bis-(di - ou pentabromophényle), l'hexachlorobiphényle, le
10 décabromobiphényle, le déchlorane (condensat d'une mole de cyclooctadiène avec 2 moles d'hexachlorocyclopentadiène), ces composés organiques halogénés étant éventuellement associés avec des composés à effet synergique comme l'anhydride antimonieux. Conviennent encore comme ignifugeant, des composés polymériques tels que notamment les
15 polystyrènes bromés, les polycarbonates bromés. Les quantités d'agent ignifugeant sont comprises en général entre 5 % et 25 % en poids par rapport au polyester thermoplastique.

D'autres additifs, tels que notamment des colorants et des agents de stabilisation contre l'action de la lumière, de l'oxygène et de la chaleur peuvent être aussi utilisés.

20 L'incorporation de l'agent de démoulage selon l'invention peut être réalisée de différentes manières. Le polyester thermoplastique, le polyester aliphatique de démoulage et éventuellement le polyisocyanate et/ou le (ou les) additif(s) prévu(s) peuvent être mélangés directement par passage de l'ensemble de ces ingrédients dans une extrudeuse à une ou
25 plusieurs vis portée à une température de l'ordre de 200° C à 300° C. De manière préférable, on réalise le mélange des divers ingrédients sous forme de poudre ou de granulés en opérant d'abord à température ambiante (20° C) dans un mélangeur classique, puis en homogénéisant ensuite l'ensemble en opérant dans une extrudeuse à une ou plusieurs vis portée à
30 la température précitée. A l'issue de ces traitements, les compositions de moulage entrant dans le cadre du procédé selon l'invention sortent du corps de l'extrudeuse sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés ; ces granulés seront utilisés ultérieurement pour le formage des articles souhaités en opérant dans les appareils classiques de
35 moulage par injection, par transfert ou par extrusion.

Une variante aux techniques de mélange décrites ci-avant consiste en une introduction différée de l'agent de démoulage dans un zone de l'extrudeuse, située en aval de la zone d'introduction du polyester thermoplastique, où ce dernier se trouve à l'état fondu. Quand
05 on utilise en outre un polyisocyanate et/ou un (ou plusieurs) additif(s), leur incorporation peut se faire indifféremment avec l'agent de démoulage ou avec le polyester thermoplastique.

Les compositions moulables entrant dans le cadre de l'invention peuvent être préparées encore en confectionnant d'abord un mélange-maître
10 présenté sous forme de granulés à base d'une partie du polyester thermoplastique et de l'agent de démoulage et éventuellement du polyisocyanate et/ou d'un (ou plusieurs) additif(s), qui sera mélangé ensuite avant la réalisation du moulage avec des granulés du reste de polyester thermoplastique.

15 Ces compositions moulables peuvent être moulées dans les conditions habituelles, c'est à dire à des températures de moule comprises entre 10° C et 150° C, à des températures matière comprises entre 200° C et 320° C et sous une pression de transfert de l'ordre de 1 M Pa à quelques centaines de M Pa. Les articles obtenus se démoulent
20 sans problème et avec des cadences de moulage élevées. La durée du cycle de moulage peut être bien inférieure à 10 secondes. On a encore noté que l'emploi de l'agent de démoulage selon l'invention n'entraîne aucune modification significative des propriétés mécaniques des articles obtenus qui sont conservées dans l'ensemble.

25 L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples non limitatifs qui suivent.

Dans ces exemples, on procède au moulage de deux pièces présentant une forme suffisamment complexe pour que l'on puisse juger de la facilité du démoulage. Ces deux pièces sont représentées sur le plan
30 ci-joint.

La première pièce (1) est représentée figures 1 et 2 en coupe par deux plans perpendiculaires, les plans I-I et II-II contenant l'axe du conduit (3). La pièce (1) possède une base (4) sensiblement plane.

La deuxième pièce (2) est représentée figures 3, 4 et 5. La
35 figure 3 est une vue de dessous de la pièce (2). La figure 4 est une vue

en coupe par le plan IV-IV de la pièce (2), le plan IV-IV étant un plan de symétrie de la pièce. La figure 5 est une vue en coupe par le plan V-V de la pièce (2), le plan V-V étant perpendiculaire au plan IV-IV. La pièce (2) présente huit conduits (5) et une face (6) sensiblement plane.

05 Les deux pièces (1) et (2) coopèrent de façon telle que la base (4) de la pièce (1) vienne s'engager dans un décrochement (7) situé au voisinage de la face (6) de la pièce (2), les deux pièces étant solidarisées de façon étanche par exemple par soudage ou collage.

Lorsque les deux pièces (1) et (2) coopèrent, elles forment un 10 distributeur de fluide. L'écoulement de fluide arrivant par le conduit (3) est réparti en huit écoulements sortant du distributeur par les conduits (5). Bien entendu ces deux pièces peuvent coopérer pour former un collecteur de fluide.

Ces deux pièces sont moulées simultanément dans un moule unique 15 présentant les empreintes desdites pièces. L'ensemble des deux pièces (1) et (2), réunies par la carotte (8), tel que sorti du moule, est représenté figure 6 en vue de dessus et figure 7 en coupe par le plan VII-VII. Le plan de joint (9) du moule contient le plan de la base (4) de la pièce (1) et le plan de la face (6) de la pièce (2). La composition de moulage 20 est injectée dans le moule par la partie (10) de la carotte (8). La longueur hors-tout des pièces est d'environ 45 mm ; leur largeur hors-tout est d'environ 14 mm ; les conduits (5) ont un diamètre intérieur d'environ 2,5 mm et une épaisseur de paroi d'environ 0,5 mm.

Dans ces exemples, on effectue aussi un certain nombre d'essais 25 dans le but de mesurer certaines propriétés mécaniques des articles moulés obtenus ; on indique ci-après quels sont ces essais et dans quelles conditions ils sont effectués :

. essai de flexion : la contrainte et le module en flexion sont mesurés à 25° C sur des éprouvettes de type barreau de dimensions 100 X 10 X 4 mm 30 selon la norme NF T 51 001. Les résultats sont exprimés en M Pa ;

. essai de choc Charpy : la résistance est déterminée à 25° C sur des éprouvettes de type barreau de dimensions 60 X 10 X 4 mm comportant (choc entaillé ; en abrégation : E) ou non (choc lisse ; en abrégation : L) des entailles en U selon la norme NF T 51 035. Les résultats sont 35 exprimés en kJ/m².

EXEMPLE 1

Dans un fût tournant on mélange 99 parties en poids de polytéréphtalate de butanedioi-1,4 avec 1 partie en poids de polydodécanedioate d'éthylène glycol.

05 Le PBT mis en oeuvre présente un indice de viscosité de 1 150 et il est utilisé sous la forme de "cachous" de dimensions : 5 X 5 X 2,5 mm. Le polydodécanedioate mis en oeuvre présente une masse moléculaire égale à 12 000 et il a été broyé grossièrement.

10 On extrude ce mélange dans une extrudeuse PRODEX comportant :
 . une vis de diamètre D égale à 44,45 mm et une longueur égale à 25 D ;
 . cinq zones de chauffage du fourreau ;
 . et un puits de dégazage.

15 Le puits de dégazage de l'extrudeuse est relié à une pompe à vide qui permet d'établir une pression interne comprise entre 40.10^2 Pa et 70.10^2 Pa.

Les températures le long du fourreau sont les suivantes :

Zone	1	2	3	4	5	Purge	Filière
Tempé- rature °C	250	250	250	250	250	270	270

25 A la sortie de la filière, le jonc est immergé sur une longueur de 1,5 m dans un bac dans lequel circule de l'eau à 17° C, puis, après un parcours dans l'air de 8 m , il est découpé en granulés présentant un diamètre d'environ 3 mm et une longueur d'environ 3,5 mm . Le débit de l'extrudeuse est de l'ordre de 30 kg/h.

30 Les granulés obtenus sont séchés 4 h à 140° C en étuve ventilée, puis ils sont injectés au moyen d'une presse KRAUSS-MAFFEI, ayant 25 tonnes de force de fermeture, dans le moule permettant de fabriquer les deux pièces (1) et (2) décrites ci-avant et représentées sur le plan ci-joint. La température du moule est de 80° C et les températures le long du fourreau de la presse à injecter s'échelonnent entre 225° C (vers 35 la trémie) et 240° C (vers la buse). La pression d'injection est de

100 M Pa, la pression de maintien est de 90 M Pa et la vis d'injection tourne à 250 tours/mm.

Les pièces obtenues se démoulent automatiquement sans aucune difficulté avec un temps de refroidissement (temps de séjour une fois
05 l'injection terminée) dans le moule de 1 seconde. La durée du cycle de moulage est de 6,15 secondes et elle se décompose comme suivant :
injection : 1,5 secondes ; maintien : 2 secondes ; refroidissement :
1 seconde ; inter cycle (temps d'arrêt entre ouverture et fermeture du moule) : 0,4 seconde ; ouverture, fermeture, avancée et recul du
10 fourreau : 1,25 secondes.

A titre d'essai comparatif, on a reproduit les mêmes opérations que celles décrites ci-avant, mais en n'utilisant pas cette fois de
polydodécanedioate d'éthylèneglycol. Les pièces obtenues dans ce cas ne
15 se démoulent pas automatiquement et elles restent accrochées dans le moule et cela, même avec une durée de refroidissement de 40 secondes (essai A).

A titre d'essais comparatifs encore, on a reproduit les mêmes
20 opérations que celles décrites ci-avant, mais en utilisant cette fois différents types de polycaprolactone à la place du polydodécanedioate d'éthylèneglycol. Dans l'essai B, on utilise une polycaprolactone de masse moléculaire égale à 25 000 mise dans le commerce par la Société INTEROX sous la dénomination commerciale CAPA 600 M ; dans l'essai C, on
25 utilise une polycaprolactone de masse moléculaire comprise entre 36 000 et 40 000 mise dans le commerce par la Société précitée sous la dénomination CAPA 601 MS ; et dans l'essai D, on utilise une polycaprolactone de masse moléculaire égale à 50 000 mise dans le commerce sous la dénomination CAPA 601 M.

30 L'addition de polycaprolactone conduit aux temps de refroidissement suivants pour avoir un démoulage automatique :

	Essai	Temps de refroidissement en secondes	Durée du cycle en secondes
05	B	10	15,15
	C	20	25,15
10	D	10	15,15

Les résultats des essais de flexion et de choc pour l'ensemble :
exemple 1 et essais A à D sont indiqués dans le tableau 1 suivant .

15

EXEMPLE 2

On charge dans le fût tournant 99 parties en poids du PBT mis
en oeuvre dans l'exemple 1, 1 partie en poids de biuret de
l'hexaméthylène diisocyanate et 1 partie en poids du polydodécane-
dioate d'éthylèneglycol mis en oeuvre dans l'exemple 1.

20

Après homogénéisation, extrusion et moulage selon les
indications données ci-avant à l'exemple 1, on obtient des pièces qui se
démoulent automatiquement sans aucune difficulté après un temps de
refroidissement dans le moule de 1 seconde.

25

Il en est de même si le polydodécane-
dioate est ajouté,
conformément à la méthode de mélange décrite ici (mélange en fût tournant
et extrusion), dans des granulés à base de PBT et de biuret de
l'hexaméthylène diisocyanate préparés préalablement par mélange au fût
tournant, extrusion et granulation.

30

A titre d'essai comparatif, on a reproduit les mêmes opérations
que celles décrites ci-avant, mais en n'utilisant pas de polydodécane-
dioate d'éthylèneglycol. Les pièces obtenues ne se démoulent pas
automatiquement et elles restent accrochées dans le moule et cela, même
après une durée de refroidissement dans le moule de 40 secondes (essai E).

35

A titre d'essais comparatifs encore, on a reproduit les mêmes opérations que celles décrites ci-avant, mais en utilisant cette fois, à la place du polydodécanedioate d'éthylèneglycol, les différents types de polycaprolactone dont on a parlé ci-avant dans les essais B, C et D. Les
 05 temps de refroidissement suivants ont été trouvés pour avoir un démoulage automatique :

Essai	Nature poly- caprolactone	Temps de refroi- dissement en secondes	Durée du cycle en secondes
F	CAPA 600 M	10	15,15
G	CAPA 601 MS	5	10,15
H	CAPA 601 M	30	35,15

Les résultats des essais de flexion et de choc de l'ensemble :
 20 exemple 2 et essais E à H sont indiqués dans le tableau 1 suivant.

EXEMPLE 3

On charge dans le fût tournant 70 parties en poids du PBT mis en oeuvre dans l'exemple 1, 30 parties en poids de fibres de verre de 4,5 mm
 25 de longueur et de 10 µm de diamètre commercialisées par la Société Owens Corning Fiberglas sous la référence OCF 429 YZ et 1 partie en poids du polydodécanedioate d'éthylèneglycol mis en oeuvre dans l'exemple 1.

Après homogénéisation, extrusion et moulage selon les indications données à l'exemple 1, on obtient des pièces qui se démoulent
 30 automatiquement sans aucune difficulté après un temps de refroidissement dans le moule de 1 seconde.

A titre d'essai comparatif, on a reproduit l'exemple 3, mais sans utiliser de polydodécanedioate d'éthylèneglycol. Les pièces obtenues
 35 se démoulent automatiquement, mais après un temps de refroidissement dans

le moule de 7 secondes (essai I).

Les résultats des essais de flexion et de choc de l'exemple 3 et de l'essai I sont indiqués dans le tableau 1 suivant.

05

EXEMPLE 4

On charge dans le fût tournant :

- . 63 parties en poids de "cachous" de polytéréphtalate d'éthylèneglycol présentant un indice de viscosité de 700,
- 10 . 36 parties en poids de fibres de verre identiques à celles décrites ci-avant à l'exemple 3,
- . 0,5 partie en poids de talc constitué par des particules de dimensions comprises entre 1 et 10 μ m,
- . et 3 parties en poids du polydodécanedioate d'éthylèneglycol mis en
- 15 oeuvre dans l'exemple 1.

On opère ensuite comme indiqué à l'exemple 1, mais dans cet exemple le profil des températures le long du fourreau de l'extrudeuse s'établit comme suivant :

20								
	Zone	1	2	3	4	5	Purge	Filière
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Tempé-							
	rature	280	280	280	280	280	280	280
25	°C							

S'agissant de la presse KRAUSS-MAFFEI, les conditions opératoires sont les suivantes : température du moule : 130° C ; température le long du fourreau de la presse : elles s'échelonnent entre

30 235° C (vers la trémie) et 270° C (vers la buse) ; pression d'injection : 140 M Pa ; pression de maintien : 90 M Pa ; vitesse de rotation de la vis : 40 tours/mn.

Après moulage, on obtient des pièces qui se démoulent automatiquement sans aucune difficulté après un temps de refroidissement

35

A titre d'essai comparatif, on a reproduit l'exemple 4, mais sans utiliser de polydodécanedioate d'éthylène glycol. Les pièces obtenues ne se démoulent pas automatiquement et elles restent accrochées dans le moule et cela, même après une durée de refroidissement de 40 secondes (essai J).

Les résultats des essais de flexion et de choc de l'exemple 4 et de l'essai J sont indiqués dans le tableau 1 suivant.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU 1

05	Flexion			Choc Charpy entaillé (E) lisse (L)
	Exemple/Essai	Contrainte (* au seuil d'écoulement) en M Pa	Module en M Pa	
10				en kJ/m ²
	1	80 *	2 480	E 4,2 ± 0,4
	A	83 *	2 500	E 4,8 ± 1,5
15	B	84 *	2 550	E 4,1 ± 0,5
	C	85 *	2 560	E 4,2 ± 0,5
	D	83 *	2 510	E 4,9 ± 0,6
20	2	85	2 680	E 5,9 ± 0,6
	E	83	2 610	E 6,9 ± 1,6
	F	80 *	2 490	E 5,3 ± 0,6
25	G	81 *	2 450	E 5,9 ± 0,9
	H	82 *	2 490	E 5,7 ± 0,7
	3	226	9 360	L 46,3 ± 1,7
30	I	220	8 900	L 43 ± 2
	4	264	12 570	L 31,7 ± 2,2
	J	264	13 020	L 31 ± 2,8
35				

RENDICATIONS

1) Procédé pour l'amélioration de la démoulabilité des polyesters thermoplastiques de nature mixte aliphatique/aromatique ou entièrement aromatique qui est caractérisé en ce que, aux compositions de moulage comprenant le polyester thermoplastique et éventuellement un agent nucléant et/ou un agent plastifiant et/ou au moins une charge de remplissage ou de renforcement et/ou un agent ignifugeant, on ajoute, avant la transformation en article conformé, un polyester saturé entièrement aliphatique présentant une masse moléculaire d'au moins 1 000 obtenu par réaction d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant de 2 à 14 atomes de carbone avec au moins un polyol aliphatique saturé comportant de 2 à 8 atomes de carbone.

15

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyester saturé aliphatique utilisé comme agent de démoulage est choisi parmi les polyesters aliphatiques saturés dont la masse moléculaire est comprise entre environ 5 000 et environ 60 000 et qui dérivent des diacides sébacique, undécanedioïque, dodécanedioïque et tridécanedioïque et leurs mélanges et des réactifs hydroxylés consistant dans l'éthylèneglycol, le propanediol-1,3, le butanediol-1,4, leurs mélanges et les mélanges de l'un des diols précités avec du triméthylolpropane.

25

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyester thermoplastique de base est un polytéréphtalate d'éthylèneglycol, un polytéréphtalate de butanediol-1,4 ou leurs copolyesters contenant au moins 80 % en mole de motifs de récurrence téréphtalate d'éthylène et téréphtalate de butylène.

4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyester thermoplastique de base est modifié par un polyisocyanate simple aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ou

35

par un polyisocyanate modifié obtenu à partir d'un polyisocyanate simple par polymérisation ou par réaction avec des composés polyfonctionnels de faible masse moléculaire et comportant des atomes d'hydrogène actif.

05

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyester saturé aliphatique utilisé comme agent de démouillage est ajouté aux compositions de moulage en réalisant d'abord un mélange des divers ingrédients à température ambiante dans un mélangeur classique, puis en homogénéisant ensuite l'ensemble en opérant dans une extrudeuse à une ou plusieurs vis portée à une température comprise entre 200° C et 300° C.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les proportions des divers constituants des compositions de moulage sont choisies entre les limites suivantes, exprimant le pourcentage pondéral de chacun des constituants par rapport au polyester thermoplastique de base :

- 20 . de 0,1 % à 10 % du polyester saturé aliphatique utilisé comme agent de démouillage,
- . éventuellement de 0,1 % à 5 % de polyisocyanate,
- . éventuellement de 0,05 % à 10 % d'agent nucléant,
- . éventuellement de 1,5 % à 15 % d'agent plastifiant,
- 25 . éventuellement de 20 % à 60 % d'au moins une charge de remplissage ou de renforcement,
- . éventuellement de 5 % à 25 % d'agent ignifugeant.

7) Compositions de moulage entrant dans le cadre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- 30 . un polyester thermoplastique de nature mixte aliphatique/aromatique ou entièrement aromatique,
- . un polyester saturé entièrement aliphatique présentant une masse moléculaire d'au moins 1 000 obtenu par réaction d'au moins un
- 35 acide dicarboxylique aliphatique saturé comportant de 2 à 14 atomes

- de carbone avec au moins un polyol aliphatique saturé comportant de 2 à 6 atomes de carbone,
- . éventuellement un polyisocyanate simple aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ou un polyisocyanate modifié obtenu à partir d'un
- 05 polyisocyanate simple par polymérisation ou par réaction avec des composés polyfonctionnels de faible masse moléculaire et comportant des atomes d'hydrogène actif,
- . éventuellement un agent nucléant,
 - . éventuellement un agent plastifiant,
- 10 . éventuellement au moins une charge de remplissage ou de renforcement,
- . éventuellement un agent ignifugeant.

PLANCHE I-2

Fig 1

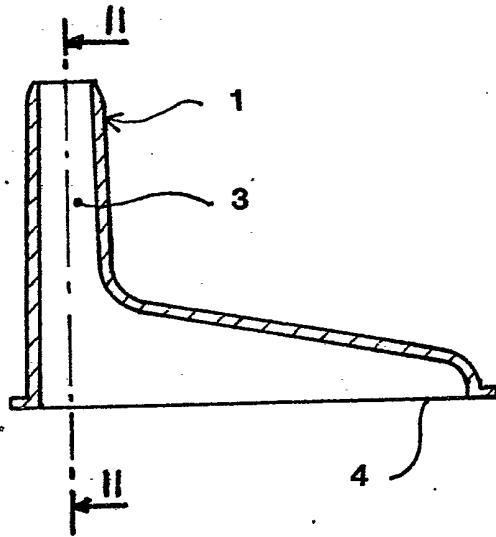


Fig 2

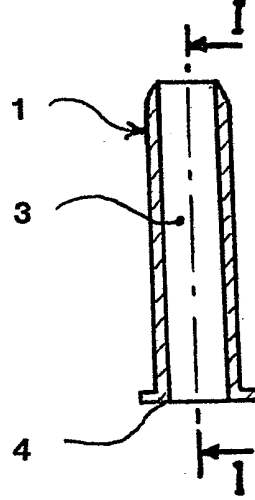


Fig 4

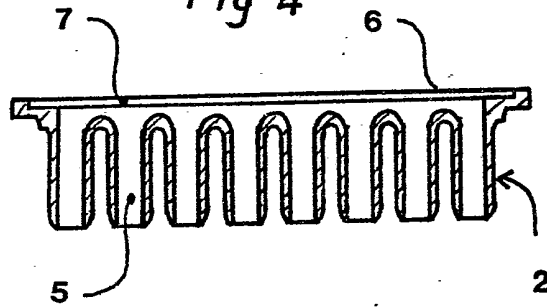


Fig 5

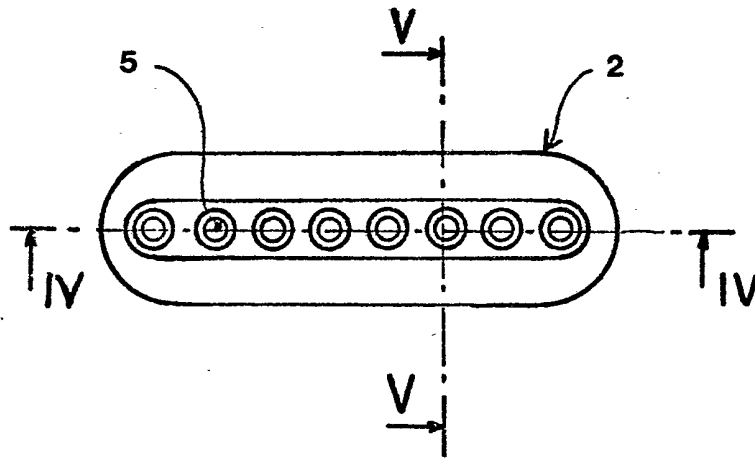
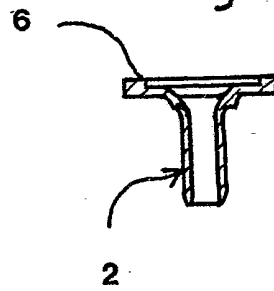


Fig 3

PLANCHE II-2

Fig 6

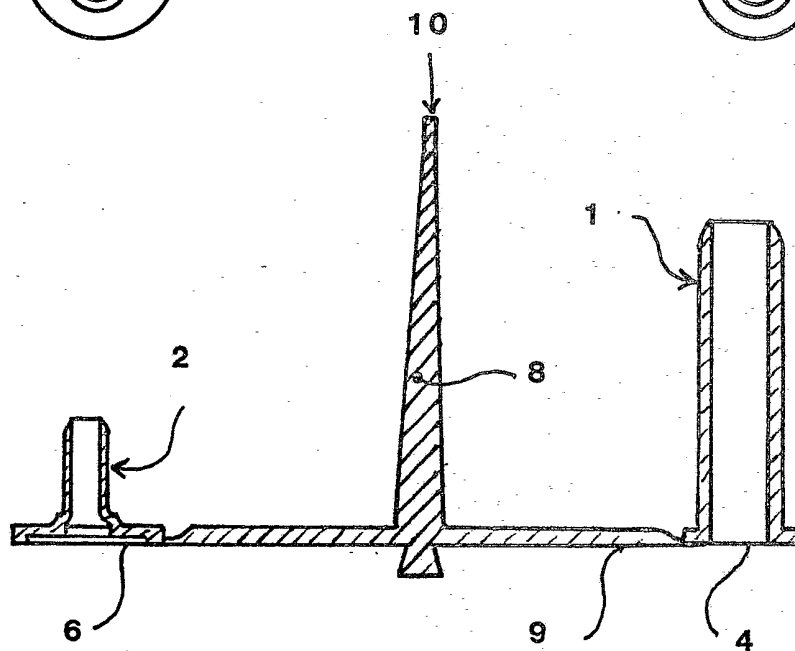
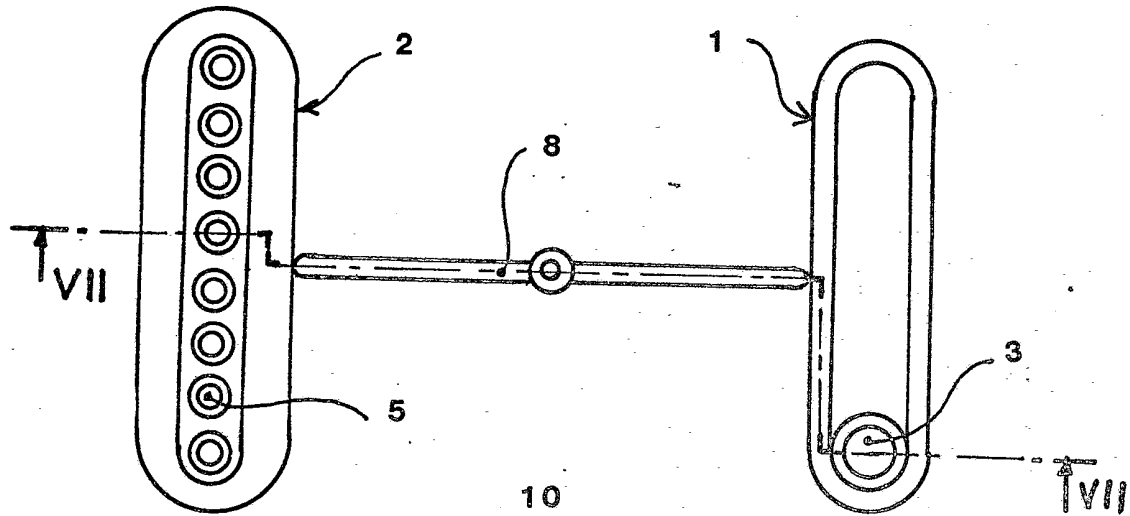


Fig 7