

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 13661

⑭ Composition de résine époxyde chimiquement résistante aux solvants et son procédé de préparation.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 59/50; C 08 L 63/00.

⑯ Date de dépôt..... 10 juillet 1981.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée : *EUA*, 11 juillet 1980, n° 167 512.

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 7-5-1982.

㉑ Déposant : Société dite : *TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION*, résidant aux *EUA*.

㉒ Invention de : Harold George Waddill et Heinz Schulze.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Société de Protection des Inventions,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à des résines époxydes présentant une résistance accrue aux solvants.

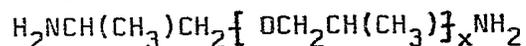
5 Les résines époxydes constituent une classe étendue de matériaux polymères de caractéristiques physiques très variées. Elles sont caractérisées par des groupes époxydes qui sont durcis par réaction avec certains catalyseurs ou agents de durcissement de façon à donner des compositions de résine époxydes durcies ayant des propriétés souhaitables. On sait 10 utiliser le N,N'-éthylène-bis (acide maléamique) dans des compositions de résines photodurcissables. De plus, des résines époxydes ont été durcies à l'aide d'acides polycarboxyliques et d'acide diaminodiphénylcarboxylique. D'une manière plus générale, des 15 acides carboxyliques du groupe allant de l'acide formique à l'acide salicylique, ont été suggérés comme durcisseurs. Il est fait référence à ces systèmes durcisseurs et à ces accélérateurs de l'art antérieur dans les publications suivantes :

20 CA 84, 67870m,
CA 83, 165100j,
Brevet des E.U.A. N°3.937.751
Brevet de la R.F.A. N°2.100.275
25 Brevet des E.U.A. N° 3.963.796 et
Lee and Neville, Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw-Hill, 1967, 10-11.

30 La Demanderesse a décrit dans des brevets antérieurs, des systèmes durcisseurs comprenant des succinimides. Ces succinimides sont par exemple préparés par condensation de deux moles de polyoxyalkylène polyamines avec de l'anhydride maléique. On se rapportera à titre d'exemple aux brevets des E.U.A. n°s 4.115.361 et 4.146.701.

Il n'apparaît pas dans l'art antérieur que la combinaison particulière d'un polyépoxyde vicinal et d'une quantité durcissante de polyamines aromatiques avec un produit de la condensation d'environ
 5 deux moles d'anhydride maléique et d'une mole d'une polyalkylène diamine ayant une masse moléculaire de 400 ou moins, peut donner une résine époxyde ayant généralement des propriétés satisfaisantes et présentant une plus grande résistance aux solvants.

10 Dans son acception la plus large, la présente invention concerne des résines époxydes présentant une résistance accrue aux solvants, préparées par combinaison d'un polyépoxyde vicinal avec une quantité durcissante d'une polyamine aromatique et
 15 d'un produit de la condensation d'environ une mole d'une polyalkylène diamine de formule :



20 où x est égal à environ 5,6 ou 2,6 et d'au moins 2 moles d'anhydride maléique. Selon un mode de réalisation préféré, la polyoxyalkylène diamine a une masse moléculaire d'environ 400 (x est égal à environ 5,6).

25 En général, les compositions contenant le polyépoxyde vicinal qui sont durcies par des amines, sont des substances organiques contenant en moyenne au moins 1,8 groupe 1,2 époxy réactifs par molécule. Ces polyépoxydes peuvent être monomères ou polymères, saturés ou insaturés, aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, et peuvent, si on le
 30 souhaite, être substitués par d'autres substituants en plus des groupes époxydes, comme par exemple des groupes hydroxyles, des radicaux éthers, des atomes d'halogène aromatiques, etc.

35 Les polyépoxydes préférés sont ceux des éthers glycidyliques préparés par époxydation des éthers allyliques correspondants ou par réaction,

par des procédés connus, d'un excès molaire d'épichlorhydrine et d'un composé polyhydroxylé aromatique, à savoir l'isopropylidène bisphénol, le novolak, le résorcinol, etc. Les dérivés époxydés des méthylène
5 ou isopropylidène bisphénols sont particulièrement préférés.

L'une des classes de polyépoxydes d'utilisation très répandue, utilisables conformément à la présente invention, comprend les époxypolyéthers résineux obtenus par réaction, une épihalohydrine telle
10 que l'épichlorhydrine, etc., soit avec un polyphénol, soit avec un polyalcool. A titre d'exemple non limitatif, on citera comme diphénoles appropriés, le 4,4'-isopropylidène bisphénol, le 2,4'-dihydroxydiphényléthylméthane, le 3,3'-dihydroxydiphényldiéthylméthane,
15 le 3,4'-dihydroxydiphénylméthylpropyl-méthane, le 2,3'-dihydroxydiphényléthylphénylméthane, le 4,4'-dihydroxydiphénylpropylphénylméthane, le 4,4'-dihydroxydiphénylpropylphénylméthane, le 2,2'-dihydroxydiphénylditolylméthane, le 4,4'-dihydroxydiphénylto-
20 lylméthylméthane, etc. Comme autres polyphénols que l'on peut faire coréagir avec une épihalohydrine pour obtenir ces époxypolyéthers, on citera des composés tels que le résorcinal, l'hydroquinone, des
25 hydroquinones substituées, comme la méthylhydroquinone, etc.

Parmi les polyalcools que l'on peut faire coréagir avec une épihalohydrine pour fournir ces époxypolyéthers résineux, on citera des composés tels
30 que l'éthylène glycol, des propylène glycols, des butylène glycols, des pentane diols, le bis(4-hydroxycyclohexyl) diméthylméthane, le 1,4 -diméthylolbenzène, le glycérol, le 1,2,6 -hexanetriol, le triméthylolpropane, le mannitol, le sorbitol, l'érythritol, le pentaérythritol, leurs dimères, trimères et polymères
35

supérieurs, comme les polyéthylène glycols, des polypropylène glycols, le triglycérol, le dipentaérythritol, etc, l'alcool polyallylique, des polythioéthers tels que le sulfure de 2,2',3,3' -tétrahydroxydipropyle, etc, des mercapto alcools tels que le monothio-glycérol, le dithioglycérol, etc., des esters partiels de polyalcools tels que la monostéarine, le monoacétate de pentaérythritol, etc, et des polyalcools halogénés tels que les monochlorhydrines du glycérol, du sorbitol, du pentaérythritol, etc.

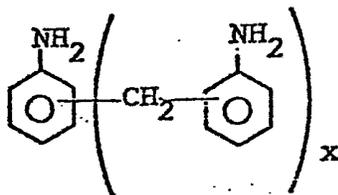
Une autre classe de polyépoxydes polymères pouvant être durcis par des amines et entrant dans le cadre de l'invention, comprend les résines novolaques époxydes obtenues par réaction, de préférence en présence d'un catalyseur basique tel que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, d'une épihalohydrine telle que l'épichlorhydrine, avec le condensat résineux d'un aldéhyde comme le formaldéhyde et soit un monophénol, comme le phénol lui-même, soit un polyphénol. On trouvera d'autres détails concernant la nature et la préparation de ces résines novolaques époxydes dans Lee, H. et Neville, K. Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1967.

Les spécialistes noteront que les compositions de polyépoxyde utilisables conformément à l'invention, ne se limitent pas à celles qui contiennent les polyépoxydes décrits ci-dessus, et que ces polyépoxydes doivent seulement être considérés comme étant représentatifs de la classe des polyépoxydes dans son ensemble.

La combinaison particulière d'agents de durcissement qui confèrent une haute résistance aux solvants, aux revêtements de l'invention, est constituée par une polyamine aromatique et un produit de condensation d'une polyoxyalkylène diamine et d'au

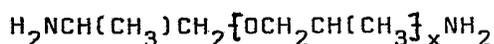
moins deux moles d'anhydride maléique. Les polyamines aromatiques utilisées dans la présente invention peuvent être choisies parmi des composés connus des spécialistes et dans lesquels un segment aromatique et une amine forment un composé polyaminé ou un groupe de composés polyaminés. A titre d'exemple, on citera comme composés de ce type la m-phénylènediamine, la 4,4'-méthylènedianiline, la 2,6-diaminopyridine, la 4-chloro-o-phénylènediamine et des mélanges eutectiques de ces produits.

Comme polyamine aromatique préférée, on citera le produit de condensation de l'aniline et du formaldéhyde, à savoir un produit répondant à la formule :



dans laquelle x est égal à environ 2,2. (une polyamine de ce type est disponible dans le commerce sous le nom de JEFFAMINE AP-22 et est produite par la TEXACO CHEMICAL CO. "JEFFAMINE" est une marque commerciale déposée).

En association avec cette polyamine aromatique, on doit utiliser un produit de condensation d'une polyoxyalkylènediamine répondant à la formule :



dans laquelle x est égal à environ 5,6 ou 2,6, avec de l'anhydride maléique. Ces polyoxyalkylamines sont commercialisées par la TEXACO CHEMICAL CO. Lorsque x vaut 2,6, le produit est connu sous le nom de JEFFAMINE D-230 et lorsqu'il vaut 5,6, le produit est connu sous le nom de JEFFAMINE D-400. Le produit de condensation de la polyoxyalkylènediamine nécessite l'utilisation d'une quantité d'anhydride maléique suffisante pour satisfaire tous les sites de l'amine. On préfère utiliser au moins deux moles d'anhydride maléique par mole de polyoxyalkylènediamine présente. Dans un mode de réalisation

préférée de l'invention, on utilise une polyoxyalkylène-diamine répondant à la formule ci-dessus et dans laquelle x est environ égal à 5,6.

D'une manière générale, on laisse durcir le
5 mélange de résine époxyde de la polyamine aromatique et du produit de condensation de la polyoxyalkylènediamine et de l'anhydride maléique, aux températures ambiantes allant de 0°C à environ 30°C.

On notera en outre que l'on peut ajouter divers
10 additifs souhaitables à la composition contenant le polyépoxyde de l'invention avant le durcissement final. A titre d'exemple, on peut souhaiter dans certains cas ajouter des quantités mineures d'autres catalyseurs de polyalkylèneamines tels que décrits ici, ou d'autres
15 durcisseurs, ainsi que d'autres accélérateurs et des systèmes de durcisseurs bien connus dans la technique.

En outre, on peut ajouter des pigments, des colorants, des charges, des agents ignifuges et autres produits classiques de ce type qui sont des résines
20 naturelles ou synthétiques compatibles.

On peut également utiliser des solvants connus agissant sur les polyépoxydes, tels que le toluène, le benzène, le xylène, le dioxane, l'éther monométhyle de l'éthylène glycol, etc.

25 Les compositions de l'invention peuvent être utilisées comme produits d'imprégnation, revêtements de surface, enrobages, compositions d'encapsulation et stratifiés.

Les exemples non limitatifs suivants sont
30 donnés à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE I

Préparation d'un condensat d'amine aromatique

(JEFFAMINE AP-22)

On introduit dans un réacteur purgé à l'azote,
35 de l'aniline (325,5 g ; 3,5 moles), du formaldéhyde (30 g, 1,0 mole) et un catalyseur (Aerocat Silice-

Alumine ; 6,5 g, 2 % par rapport à l'aniline). On chauffe les réactifs à 200°C et on les maintient à cette température pendant trois heures. On refroidit le produit et on le retire. Teneur en isomère 4,4' du produit : 68,5 %.

EXEMPLE II

Préparation du condensat de JEFFAMINE D-400

Anhydride maléique (JEFFAMINE D-400 Bis Maléate acide)

On utilise comme réactifs 303 g (3,09 moles) d'anhydride maléique et 640,5 g (1,5 mole) de JEFFAMINE D-400 (masse moléculaire basée sur la teneur en amine primaire). On utilise du benzène (500 ml) comme agent de formation d'azéotrope . On combine l'anhydride maléique au benzène et on le chauffe à 56°C, ce qui donne une solution limpide incolore. On ajoute le D-400 en 1 heure 3/4 en maintenant la température à 50-60°C. La solution de couleur brun clair obtenue est transférée dans un flacon de 2 litres à 50°C et extraite en premier lieu à l'aide d'un aspirateur, puis sous un vide poussé (90-95°C, 1 300 à 166 Pa).
Rendement : 932 g.

On doit éviter les températures élevées pendant l'addition de l'amine. Celles-ci peuvent conduire à l'addition de l'amine sur la double liaison de l'anhydride maléique. Aux températures supérieures à 94°C, l'anhydride maléique peut être perdu et des réactions secondaires peuvent se produire.

EXEMPLE III

Le tableau fournit les résultats obtenus avec cinq résines époxydes et montre que la résine époxyde de l'invention est comparable ou supérieure à un système du commerce conçu pour améliorer la résistance aux solvants (A). La résine époxyde D du tableau I montre que l'utilisation d'une polyamine aromatique

avec de l'anhydride maléique seul donne des résultats inférieurs à ceux que l'on obtient lorsque l'on utilise la même quantité de polyamine aromatique en association avec le produit de la condensation d'une polyoxyalkylènediamine et d'anhydride maléique, comme le montre la résine époxycide E du tableau I. Les résines époxycides B et C montrent qu'une quantité supérieure du produit de condensation de la polyoxyalkylènediamine et de l'anhydride maléique est nécessaire pour augmenter la résistance aux solvants.

EXEMPLE IV

Le tableau II montre qu'une spécialité doit choisir le solvant nécessaire à la préparation d'un revêtement époxycide de façon à ce que la résistance aux solvants qui en résulte ne soit pas affectée. Il est à noter que, dans ce cas, l'alcool furfurylique utilisé comme solvant, est inférieur à l'alcool benzylique ou au phénoxy éthanol.

EXEMPLE V

Le tableau III illustre l'utilisation d'un produit de condensation de polyoxyalkylènediamine/anhydride maléique de l'invention, dans lequel la diamine présente la masse moléculaire la plus faible. On remarque que dans ce cas, les effets des solvants sont satisfaisants. Il est à noter qu'on ne préfère pas utiliser d'alcool cyclopentylique dans cette formulation particulière, étant donné que cela conduit à un produit trop cassant pour être utilisable comme revêtement.

TABLEAU I
Durcissement à la température ambiante avec des systèmes d'amines aromatiques

Formulation	A	B	C	D	E
Résine époxyde (EEW 190)	100	100	100	100	100
Durcisseur du commerce (1)	46	-	-	-	-
JEFFAMINE AP-22	-	30	30	30	30
JEFFAMINE D-230 Bis(acide maléique)	-	12,5	5,0	-	-
Anhydride maléique	-	-	-	12,5	-
JEFFAMINE D-400 Bis(acide maléique)	-	-	-	-	-
Alcool benzylique	-	12,5	20,0	12,5	12,5
Viscosité Brookfield (cps), Temp. ambiante	5 600	4 200	2 000	1 900	5 700
Temps de gélification (min) (masse de 200g)	220	52,3	144,5	13,5	200 - 210
Pic exothermique (°C)	194,8	192,0	122,0	209,0	74,5
<u>Propriétés de moulages de 0,32 cm durcis (2)</u>					
Résistance au choc IZOD (J/m)	8,00	14,95	19,75	11,21	11,74
Résistance à la traction ($\times 10^7$ Pa)	5,908	6,964	6,890	7,312	6,328
Module de traction ($\times 10^9$ Pa)	3,445	3,565	2,826	3,016	3,537
Allongement à la rupture (%)	2,0	3,2	3,5	3,9	2,1

(1) : Mélange d'amines aromatiques accéléré conçu pour fournir une résistance à l'exposition aux produits chimiques après durcissement à la température ambiante.

(2) : Durcis pendant sept jours à la température ambiante.

.../...

TABLEAU I - suite "

Propriétés de moulayes de D,32 cm Durois (1)	A	B	C	D	E
Résistance à la flexion ($\times 10^7$ Pa)	11,178	11,179	11,531	10,968	11,531
Module de flexion ($\times 10^9$ Pa)	3,728	3,719	3,333	3,101	3,035
Temp. de distortion à chaud (18,56 / 48,4 $\times 10^5$ Pa)					
Durété Shore D, 0 à 10 secondes	52/54	50/52,5	49/51	50/53	50/51
Gain de poids (%) pendant 18 heures dans du xylène à ébullition	86-85	90-88	88-86	88-84	89-88
Gain de poids (%) pendant 16 heures dans de l'acide acétique à ébullition	-3	8,73	4,08	4,50	11,60
Rétention (%) de la résistance à la flexion après immersion pendant 28 jours dans :	1,86	3,18	1,79	2,04	2,30
- de l'isopropanol (temp. ambiante)	102,8	100,0	101,8	100,1	113,3
- du xylène (temp. ambiante)	92,8	99,3	100,2	106,8	109,5
- de l'acide acétique à 25 % (temp. ambiante)	120,0	106,0	84,9	86,4	101,2
- de l'hydroxyde de sodium à 50 % (t.a.)	122,0	103,9	108,8	110,5	106,0
- de l'acide sulfurique à 30 % (t.a.)	117,2	108,0	92,2	89,5	102,1
- de l'eau distillée (40°C)	118,2	101,5	86,1	89,7	102,1

(1) Durcis pendant sept jours à la température ambiante.

(2) Echantillons détruits.

TABLEAU II
 JEFFAMINE D-400 Bis(acide maléamique) comme accélérateur du durcissement à la température ambiante avec de la JEFFAMINE AP-22 : Effets des solvants

Formulation	A			B			C		
	100	30	12,5	100	30	12,5	100	30	12,5
Résine époxyde (EEW 190)									
JEFFAMINE AP-22	30	30	12,5	30	30	12,5	30	30	12,5
JEFFAMINE D-400 Bis(acide maléamique)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Alcool furfuryle	12,5	-	12,5	-	-	-	-	-	-
Alcool benzyle	-	-	-	12,5	-	-	-	-	-
Phénoxyéthanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Viscosité Brookfield (cps), temp. ambiante	3 800	5 700	10 400						
<u>Propriétés de moulages de 0,32 cm durcis (1)</u>									
Résistance au choc IZOD (J/m)	9,61	11,74	12,81						
Résistance à la traction ($\times 10^7$ Pa)	-	6,928	4,922						
Module de traction ($\times 10^8$ Pa)	-	3,597	3,586						
Allongement à la rupture (%)	32	2,1	1,4						
Résistance à la flexion ($\times 10^7$ Pa)	-	10,828	9,000						
Module de flexion ($\times 10^8$ Pa)	-	3,635	3,895						
Température de distortion à chaud (°C), (18,56 / 46,4 x 10 ⁵ Pa)	48,5/49,5	50/51	50/51						
Durété Shore D, 0 à 10 secondes	89-87	89-86	89-87						

(1) Durcis pendant sept jours à la température ambiante.

TABLEAU II - suite -

Propriétés de moulages de 0,32 cm durcis (1)	A	B	C
Gain de poids (%), 16 heures dans du xylène à ébullition	10,2	11,6	9,3
Gain de poids (%), 16 heures dans de l'acide acétique à 5 % à ébullition	2,8	2,8	4,4
Rétention (%) de la résistance à la flexion après immersion pendant 28 jours dans :			
- de l'isopropanol (temp. ambiante)	107,4	113,3	110,2
- du xylène (temp. ambiante)	100,5	109,3	109,4
- de l'acide acétique à 25 % (temp. ambiante)	88,3	101,2	106,0
- de l'hydroxyde de sodium à 50 % (t. a.)	102,2	106,0	106,7
- de l'acide sulfurique à 30 % (t. a.)	94,0	102,1	108,8
- de l'eau distillée (40°C)	82,8	102,1	107,8

(1) Durcis pendant sept jours à la température ambiante.

TABLEAU III

JEFFAMINE D-230 Bis(acide maléamique) comme accélérateur du durcissement à la température ambiante avec de la JEFFAMINE AP-22 : Effets des solvants

Formulation	A			B			C		
	100	30	12,5	100	30	12,5	100	30	12,5
Résine époxyde (EEW 190)									
JEFFAMINE AP-22									
JEFFAMINE D-230 Bis(acide maléamique)									
Alcool furfurylique									
Alcool dicyclopenténylique (Velsicol)									
Alcool benzylrique									
Viscosité Brookfield (cps), temp. ambiante									
				11 400	-	-	4 200		

Propriétés de moulages de 0,32 cm durcis (1)

Résistance au choc IZOD (J/m)	6,94	- (2)	11,21
Résistance à la traction ($\times 10^7$ Pa)	7,593		6,679
Module de traction ($\times 10^9$ Pa)	3,860		3,368
Allongement à la rupture (%)	2,4		2,6
Résistance à la flexion ($\times 10^7$ Pa)	11,742		10,754
Module de flexion ($\times 10^9$ Pa)	3,952		3,860
Température de distortion à chaud (°C), (18,56 / 46,4 $\times 10^5$ Pa)	51/53		52/54
Dureté Shore D, 0 à 10 secondes	90-88		89-87

.../...

(1) Durcis pendant sept jours à la température ambiante.

(2) Moulage fragile après durcissement de sept jours ; n'a pu être découpé en échantillons.

TABLEAU III - suite -

Propriétés de moulages de durcis (1)	A	B	C
Gain de poids (%), 16 heures dans du xylène à ébullition	7,3		9,3
Gain de poids (%), 16 heures dans de l'acide acétique à 5 % à ébullition	4,1		3,2
Rétenction (%) de la résistance à la flexion après immersion pendant 28 jours dans :			
- de l'isopropanol (temp. ambiante)	108,7		110,5
- du xylène (temp. ambiante)	102,8		103,1
- de l'acide acétique à 25 % (temp. ambiante)	95,4		94,3
- de l'hydroxyde de sodium à 50 % (temp. ambiante)	104,3		102,3
- de l'acide sulfurique à 30 % (temp. ambiante)	107,4		95,8
- de l'eau distillée (40°C)	90,9		100,0

(1) durcis pendant sept jours à la température ambiante.

REVENDEICATIONS

1. Composition de résine époxyde chimiquement résistante aux solvants, constituée par un polyépoxyde vicinal et une polyamine aromatique, caractérisée en ce qu'elle contient un produit de condensation
 5 d'une polyoxyalkylènediamine ayant une masse moléculaire allant jusqu'à 400 et d'au moins deux moles d'anhydride maléique.

2. Composition de résine époxyde selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polyamine
 10 aromatique est le produit de condensation de l'aniline et du formaldéhyde.

3. Composition de résine époxyde selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la polyoxyalkylènediamine répond à la formule :
 15
$$H_2NCH(CH_3)CH_2\{OCH_2CH(CH_3)\}_xNH_2$$
 dans laquelle x est égal à environ 5,6 ou 2,6.

4. Procédé pour la préparation d'une composition de résine époxyde résistante aux solvants qui consiste à combiner un polyépoxyde vicinal avec un agent
 20 de durcissement constitué par une polyamine aromatique et laisser durcir le mélange, caractérisé en ce que l'agent de durcissement contient également un produit de condensation d'une polyoxyalkylènediamine d'une masse moléculaire allant jusqu'à 400, et d'au moins deux moles
 25 d'anhydride maléique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la polyamine aromatique est un produit de condensation de l'aniline et du formaldéhyde.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la polyoxyalkylènediamine répond à la formule
 30

$$H_2NCH(CH_3)CH_2\{OCH_2CH(CH_3)\}_xNH_2$$
 dans laquelle x est égal à environ 5,6 ou 2,6.