CH 648 858 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 648 858 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 08 L 67/00
C 08 L 67/06
C 08 K 3/22
C 08 K 7/14
// B 29 C 43/00

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

(21) Numéro de la demande: 7027/80

(22) Date de dépôt: 19.09.1980

(30) Priorité(s): 27.09.1979 US 079272

(24) Brevet délivré le: 15.04.1985

(45) Fascicule du brevet publié le: 15.04.1985

(73) Titulaire(s):
The Budd Company, Troy/MI (US)

(72) Inventeur(s):
Iseler, Kenneth Alfred, Richmond/MI (US)
Shah, Mayur Shantilal, Sterling Heights/MI (US)

(74) Mandataire:
Jean Hunziker, Zürich

(54) Procédé de préparation d'une composition moulable.

(57) La composition réactive préparée selon le procédé comprend au moins deux résines polyester différentes dont l'une présente une réactivité plus élevée et contient une faible quantité d'acide isophtalique tandis que l'autre est moins réactive et ne contient pas un tel acide; la composition comprenant aussi des fibres de renforcement ou/et une charge inerte en même temps qu'un polyisocyanate organique, un oxyde ou hydroxyde métallique, un monomère aliphatiquement insaturé, un catalyseur de polymérisation à radicaux libres et un agent de démoulage interne.

Cette composition moulable est particulièrement utile pour le moulage sous pression d'articles de formes et dimensions précises présentant une résistance au choc et une flexibilité fortement augmentées.

REVENDICATIONS

Procédé de préparation d'une composition moulable à base de polyester thermodurcissable et maturable comme résine liante, cette composition comportant une charge choisie parmi (a) des fibres de renforcement, (b) une charge inerte et (c) une combinaison des constituants (a) et (b), cette charge étant dispersée dans la composition, caractérisée en ce que a résine liante est préparée de:

(A) une première résine de polyester insaturé plus réactive, présentant (1) un rapport des groupes hydroxyle aux groupes carboxyle de 5,7 à 0,8 (2) un indice d'acide d'au moins 18 et (3) un poids moléculaire moyen entre 800 à 5 000, cette résine contenant (4) une faible quantité d'acide isophtalique, cette résine (A) ayant un indice d'acide de 18 à 27 et une durée de gélification de 4 à 10 minutes, et

(B) une seconde résine de polyester, moins réactive, présentant (1) un rapport des groupes hydroxyle aux groupes carboxyle de 5,7 à 0,8, (2) un indice d'acide d'au moins 8 et (3) un poids moléculaire moyen entre 800 á 5 000, cette résine étant (4) pratiquement exempte d'acide isophtalique, cette résine (B) ayant un indice d'acide de 8 à 17 et une durée de gélification de 12 à 18 minutes;

(C) (1) un polyisiocyanate organique en une quantité suffisante pour réagir avec au moins 30%, mais pas plus de 105%, des groupes hydroxyle présents, et

(C) (2) un oxyde ou hydroxyde métallique choisi parmi les oxydes et hydroxydes de calcium et de magnésium, en une quantité suffisante pour réagir avec au moins 30%, mais pas plus de 75% des groupes carboxyle présents, mise en contact intime avec ladite charge et contenant les constituants suivants à l'état dispersé:

(D) un monomère aliphatiquement insaturé,

(E) un catalyseur de polymérisation à radicaux libres,

(F) un agent de démoulage interne, et

(I) un additif thermoplastique anti-retrait, ladite résine liante représentant au moins 8% de la composition.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que les fibres de renforcement sont des fibres de verre.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la résine liante représente au moins 10% de la composition.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le rapport entre les résines (A) et (B) est compris entre 30/70, et 70/30, en poids, et est de préférence 50/50, en poids.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les fibres de renforcement sont présentes en une quantité de 10 à 70% en poids.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisée en ce que les fibres de renforcement sont présentes en une quantité de 5 à 25% en poids pour les compositions de moulage en masse et de 10 à 70% en poids pour les compositions de moulage en feuilles.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la charge inerte est présente en une quantité de 50 à 85% en poids pour les compositions de moulage en masse ou bien en une quantité de 0 à 55% en poids pour les compositions de moulage en feuilles.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyisocyanate (C) (1) est le diisocyanate de 4,4-diphénylméthane ou un mélange de 4,4-diphénylméthane et de son produit d'addition cyclique trifonctionnel contenant des liaisons carbodiimide.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'oxyde ou hydroxyde métallique (C) (2) est l'oxyde de magnésium ou l'hydroxyde de magnésium.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'additif anti-retrait (I) est constitué d'un polymère thermoplastique qui est soluble dans le monomère (D), cet additif anti-retrait étant présent en une quantité de 10 à 85 parties en poids pour 100 parties du total des résines (A) et (B), tandis que le monomère aliphatiquement insaturé (D), qui est de préférence le styrène, est présent en une quantité suffisante pour donner 0,5 à 2,5 moles d'insaturation de monomère par mole d'insaturation du total des résines (A) et (B), ou bien le catalyseur (E) est présent en une quantité d'au moins 0,1 partie pour 100 parties du total des résines (A) et (B) et du monomère (D).

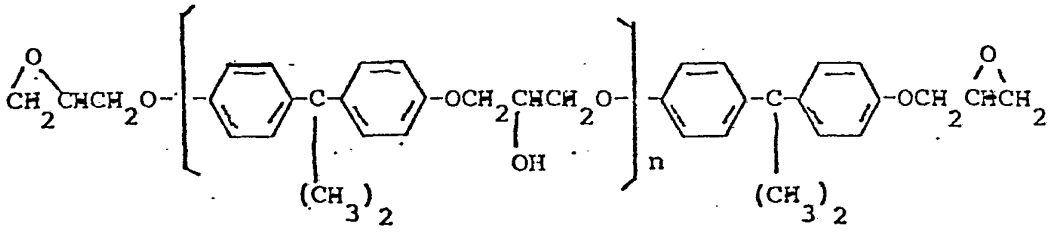
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyisocyanate (C) (1) est présent en une quantitié suffisante pour réagir avec 30 à 95% des groupes hydroxyle présents, tandis que l'oxyde ou hydroxyde métallique (C) (2) est présent en une quantité suffisante pour réagir avec 30 à 75% des groupes carboxyle présents.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, pour la fabrication d'une composition pour le moulage à chaud et sous pression, dans laquelle composition la charge inerte est une charge minérale, caractérisée en ce que la résine liante est préparée de:

(A) un mélange polymérisable acidifié, comme ladite première résine, formé par

(1) une solution styrénique d'une première résine polyester insaturé préparée à partir (a) de glycols comprenant le diéthylène-glycol et le propylène-glycol et (b) d'acides ou anhydrides dicarboxyliques choisis parmi l'anhydride maléique, l'acide isophtalique et l'acide adipique, et

(2) 0,5% d'une solution styrénique d'un diméthacrylate d'une résine diépoxyde de bisphénol-A, obtenu par réaction de l'acide méthacrylique avec la résine diépoxyde de formule



dans laquelle n est supérieur à 0,2, et présentant un indice d'acide d'environ 24 et un poids moléculaire moyen entre 1 100 à 2 200, et

(B) un mélange polymérisable acidifié, comme la seconde résine, formé par une solution styrénique d'une seconde résine polyester insaturé contenant 1,11 mole d'acides maléique/fumarique, 0,64 mole d'acide adipique et 1,93 mole de propylène-glycol, cette seconde résine polyester représentant environ 66% en poids dudit mélange tandis que le styrène représente environ 34% en poids dudit mélange, ladite seconde résine polyester présentant un indice d'acide de 8 à 17 et un poids moléculaire moyen entre 800 à 1 000.

13. Composition obtenue pare le procédé selon l'une des revendications 1–12.

14. Utilisation d'une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1–3, 5, 10 et 11 pour le moulage à chaud et sous pression d'un produit moulé.

Les compositions réactives à base de résine de polyester insaturé sont largement utilisées dans l'industrie moderne pour la fabrication d'articles de nombreux types, présentant des formes et dimensions précises ainsi qu'une longue durée de vie. De telles compositions comprennent une résine de polyester éthyléniquement insaturé qui est le produit de la réaction de polyestérification de polyalcools et de composés polycarboxyliques comme les acides des polycarboxyliques ou les anhydrides d'acides polycarboxyliques dans lesquels au moins une partie desdits composés polycarboxyliques contient une insaturation éthylénique. La résine de polyester insaturé est combinée avec des composés convenables de réticulation présentant un radical terminal

$$>C = CH_2$$

Pour satisfaire aux exigences de procédés de fabrication efficaces à cadence rapide, il est nécessaire que de telles compositions soient rapidement mûries dans la plupart de leurs applications afin de réduire au minimum la durée de la maturation. Il est particulièrement souhaitable de pouvoir disposer de compositions à maturation rapide lorsque la ou les résines de polyester insaturé sont associées à des charges essentiellement insertes qui comprennent habituellement des fibres de renforcement pour former des compositions de moulage présentant les propriétés chimiques et physiques souhaitées. Ces compositions de moulage sont industriellement mises en œuvre dans des moules métalliques en deux parties qui travaillent fréquemment à des températures et à des pressions élevées pour fabriquer des articles de formes compliquées.

Il est connu les polyacrylates de polyépoxydes polymérisables peuvent subir une homopolymérisation ou bien une copolymérisation avec les polyesters insaturés, comme il est fait état dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 256 226, N° 3 301 743 et N° 3 317 465.

Les résines de polyester insaturé sont préparées en faisant réagir des composés polyhydroxylés avec des composés polycarboxyliques dans des conditions d'estérification. Les composés polycarboxyliques peuvent être des acides polycarboxyliques ou des anhydrides d'acides polycarboxyliques pour autant qu'une partie importante du composé polycarboxylique choisi contienne une insaturation éthylénique.

Les composés polyhydroxylés caractéristiques sont par exemple l'éthylène-glycol, le polyéthylène-glycol, le propylène-glycol, le polypropylène-glycol, le butylène-glycol, le polybutylène-glycol et analogues. Des composés carboxyliques caractéristiques comprennent l'acide phtalique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'anhydride endométhylène-tétrahydrophtalique, l'acide endométhylène-tétrahydrophtalique, l'anhydride hexachloro-endométhylène-tétrahydrophtalique, l'acide maléïque, l'anhydride maléïque, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique et analogues.

La résine de polyester résultante est normalement dissoute dans un monomère insaturé de réticulation approprié contenant des groupes terminaux $CH_2= CH-$, comme le styrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le phtalate de diallyle, le cyanurate de triallyle, l'orthochlorostyrène et analogues.

La composition à base de résine de polyester insaturé contient habituellement un inhibiteur de polymérisation convenable comme l'hydroquinone, la quinone, les alkylphénols et analogues, pour empêcher une gélification prématurée. Les compositions sont soumises à maturation jusqu'à obtention d'un état de durcissement thermique par l'action d'initiateurs de polymérisation convenables à radicaux libres comme les composés peroxy organiques tels que le perbenzoate de butyle tertiaire, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dicumyle et analogues. Les compositions de résine catalysées sont normalement chauffées pour obtenir un durcissement ou maturation plus rapide.

On a déjà fréquemment préparé des compositions de moulage contenant d'environ 15 à 55 parties en poids de composition de résine de polyester insaturé et d'environ 85 à 45 parties en poids de charges essentiellement inertes et/ou de fibres de renforcement comprenant des carbonates, des silicates, des argiles, des fibres de verre, des fibres minérales, des pigments et analogues. Les compositions de moulage contiennent fréquemment une faible quantité d'un agent de démoulage.

On a déjà trouvé que la durée de maturation ou durcissement requise pour la fabrication d'articles moulés à partir de compositions de moulage à base de résine de polyester insaturé peut être diminuée pour parvenir à des durées industriellement acceptables sans altérer la qualité des produits de résine mûris. Ce résultat a été obtenu dans un appareil de moulage, présentant des surfaces de moulage chauffées, en incorporant, dans des compositions de moulage usuelles, environ 0,01 à 0,20 partie en poids d'un polyacrylate pour 1 partie en poids de polyesters insaturés de la composition réactive. Le polyacrylate utilisé est le produit de réaction d'un polyépoxyde et d'un acide carboxylique éthyléniquement insaturé qui peut être l'acide méthacrylique ou l'acide acrylique. Le polyépoxyde et l'acide carboxylique sont combinés en proportions stoechiométriques afin qu'une molécule de l'acide soit présente pour chaque groupe époxyde. La durée de maturation pour les articles moulés comportant la quantité de polyacrylates de polyépoxydes spécifiée ci-dessus est inférieure à environ la moitié de celle qui est requise pour des compositions de moulage contenant les mêmes résines de polyester insaturé sans les polyacrylates de polyépoxydes. Un tel perfectionnement est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 621 093.

Le principe visant à améliorer la relation entre la viscosité et la température des compositions moulables à base de résine polyester insaturé pendant la maturation, en utilisant un système épaississant binaire constitué d'un oxyde ou hydroxyde de magnésium ou de calcium et d'un polyisocyanate, est déjà connu dans la technique. Un tel système épaississant binaire donne une amélioration importante de l'indice de viscosité, ce qui correspond à une faible diminution de la viscosité lorsque la température s'élève, comme dans le moulage thermique usuel sous pression appliqué aux articles à formes et dimensions précises. Un tel perfectionnement est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 067 845.

La présente invention a pour but la préparation d'une composition moulable à base de résine polyester thermodurcissable et maturable particulièrement intéressante pour le moulage sous pression utilisant des moules présentant des surfaces chauffées pour la fabrication des articles ou parties constitutives à contours précis, présentant une résistance ou choc considérablement améliorée et une plus grande souplesse ou flexibilité.

Ce but est atteint avec un procédé présentant les caractéristiques de la revendication 1.

Avec la composition obtenue selon l'invention des articles, parties ou pièces peuvent être conformés pour présenter des sections transversales plus minces dans le but de réduire le poids et le coût. Une telle composition peut rendre particuliè-

rement service sous forme de feuilles pour former des articles ou pièces importants présentant une plus faible épaisseur par unité de poids en même temps qu'une plus grande souplesse, sans sacrifier la qualité du moulage ou de la surface. On a constaté que des plaques moulées à partir de la composition obtenue selon l'invention ont une flexibilité d'environ 25% plus élevée que les feuilles provenant de compositions de moulage déjà connues en résine polyester (SMC). De plus, ces plaques se sont révélées capables d'absorber, lors des chocs, une énergie d'environ 55% plus élevée que dans le cas des compositions de moulage de feuilles connues.

Des exemples de réalisation de l'objet de l'invention sont décrits ci-après.

La fabrication d'articles moulés renforcés en utilisant un appareillage de moulage présentant des surfaces de moulage chauffées peut être considérablement améliorée en mettant en œuvre une composition de moulage obtenue selon l'invention. Pour le moulage, une composition convenable, se présentant normalement en vrac ou à l'état de feuilles de moulage, en fonction des caractéristiques des articles à mouler, est introduite dans un appareil de moulage présentant des surfaces de moulage chauffées, c'est-à-dire un moule métallique en deux parties ou des moules présentant des cavités où on peut augmenter la pression ou bien une filière métallique chauffée ou orifice de filière à partir duquel la composition venant d'être mise sous forme de feuilles peut être tirée selon un processus combiné d'extrusion et de traction. La composition de moulage contenant les résines de polyester choisies ainsi que les charges fibreuses et inertes, est retenue, à l'intérieur de l'appareil de moulage, à une température d'environ 65,5 à 260 °C et est soumise à une augmentation de pression pendant une durée de moulage qui est déterminée par la pratique, compte tenu des proportions précises des constituants de la composition de moulage, des dimensions et de la complexité de l'article moulé final, des caractéristiques du cycle de fonctionnement de l'appareil de moulage, de la puissance de chauffage de moule et d'autres facteurs connus dans la technique du moulage des matières plastiques durcies thermiquement. Après une durée de moulage convenable, la composition de moulage est séparée des surfaces de moulage chauffées et est recueillie sous la forme d'un article en matière plastique mûrie et durcie thermiquement, présentant les caractéristiques physiques désirées.

De préférence, une composition obtenue selon l'invention est essentiellement constituée des ingrédients suivants: (A) la première résine de polyester de réactivité élevée contenant une faible quantité d'acide isophtalique, (B) la seconde résine de polyester de plus faible réactivité ne contenant pas d'acide isophtalique, (C) le système épaississant à constituants (C-1) et (C-2), (D) le monomère aliphatiquement insaturé, (E) le catalyseur de polymérisation à radicaux libres, (F) l'agent de démoulage incorporé dans la masse de la composition (agent de démoulage dit «interne»), et soit (G) des fibres de renforcement, soit (H) des charges inertes, soit ces deux derniers constituants à la fois, ladite composition ainsi contenant (I) l'additif thermoplastique pour produire des compositions de moulage présentant un faible retrait; en outre, la composition peut contenir (J) des additifs pour augmenter la ténacité et (K) des pigments. La résine liante représente généralement au moins 8%, et habituellement au moins 10%, du poids total de la composition.

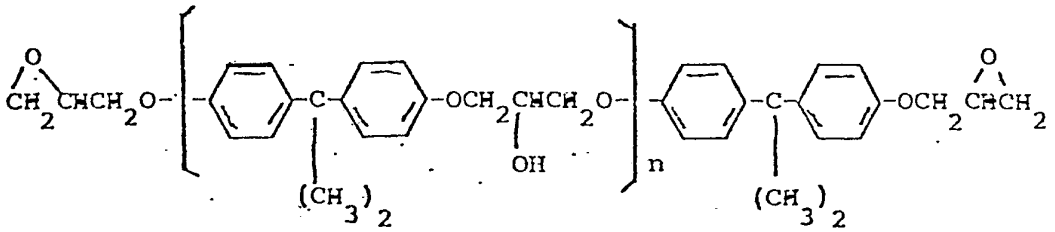
(A) Résine de polyester insaturé a réactivité plus élevée

La première résine de polyester insaturé (A) est du type maléate de glycol à réactivité élevée et présente (1) un rapport des groupes hydroxyle aux groupes carboxyle compris entre environ 5,7 et 0,8,(2) un indice d'acide d'au moins 18 et (3) un poids moléculaire moyen compris entre environ 800 et 5 000, et de préférence entre environ 1 100 et 2 200, d'après la détermination par analyse des groupes terminaux. Cette résine présente de préférence un indice d'acide d'environ 24 et un indice d'hydroxyle d'au moins 24, de préférence de 24 à 120. Le produit de condensation résineux est habituellement dissous dans un monomère aliphatiquement insaturé comme le styrène [substance réactionnelle (D) dans le présent mémoire descriptif] avant son utilisation dans la composition selon l'invention.

La résine de polyester insaturé hautement réactive (A) est de préférence constituée par un produit dont la désignation «Budd» est 2 040, ce produit étant fabriqué et vendu par Freeman Chemical Corporation de Port Washington, Wisconsin. Un tel produit est constitué par un mélange polymérisable acidifié de:

(1) une solution styrénique d'une première résine de polyester insaturé formée à partir (a) de glycols comprenant le diéthylène-glycol et le propylène-glycol et (b) d'acides (ou d'anhydrides) dicarboxyliques comprenant l'anhydride maléïque, l'acide isophtalique et l'acide adipique; et

(2) 0,5% d'une solution styrénique du diméthacrylate d'une résine diépoxy de bisphénol-A, c'est-à-dire le diméthacrylate formé par réaction de l'acide méthacrylique avec la résine diépoxy de formule



dans laquelle n est supérieur à 0,2.

Le produit «Budd 2 040» présente les caractéristiques typiques suivantes:

Indice d'acide	18–27
Substances non volatiles	61–67%
Viscosité (25 °C)	0,275 à 0,5 Pa.s
Durée de gélification SPI	7,0 minutes
Durée jusqu'au pic	8,7 minutes
Température du pic d'exothermicité	221 °C

(B) Résine de polyester insaturé de réactivité plus faible

La seconde résine de polyester insaturé (B) est du type maléate de glycol/fumarique à plus faible réactivité et présente (1) un rapport des groupes hydoxyle aux groupes carboxyle entre environ 5,7 et 0,8, (2) un indice d'acide d'environ 8 à 17 et (3) un poids moléculaire moyen entre environ 800 et 5 000 et de préférence entre environ 800 et 1000, d'après la mesure par osmétrie en phase vapeur. Cette résine présente un indice d'hydroxyle d'au moins 14, de préférence de 14 à 120. Le produit de condensation résineux est habituellement dissous dans un monomère aliphatiquement insaturé comme le styrène [substance réactionnelle (D) du présent mémoire] avant son utilisation dans la composition de l'invention.

La seconde résine polyester insaturé à plus faible réactivité (B) est de préférence constituée par un produit désigné «Budd

2 030» qui est préparé et vendu par Koppers Company, Inc. Pittsburgh, Pennsylvanie, ce produit étant formé d'un constituant qui est une résine de polyester insaturé et d'un autre constituant qui est un monomère de réticulation. Ce premier constituant contient les ingrédients chimiques suivants: 1,11 mole d'acides maléïque/fumarique, 0,64 mole d'acide adipique et 1,93 mole de propylène-glycol. Il représente 65,0 à 67,0% en poids de la composition de résine de polyester. Le monomère de réticulation est le styrène et il constitue environ 33,0 à 35,0% en poids de la composition. Cette composition contient aussi 0,09% en poids de diméthylformamide.

Le produit «Budd 2 030» présente les caractéristiques typiques suivantes:

Viscosité (25 °C)	0,25 à 0,3 Pa.s
Indice d'acide	8–17
Substances non volatiles	63–68%
Données SPI–(82,2 °C)	
Durée de gélification	12 à 18 minutes
Durée de maturation	14 à 20 minutes
Température du pic	200 – 210 °C

Quoique d'autres polyesters insaturés puissent être utilisés comme substances de départ les deux types précités sont particulièrement appréciés. Ces deux résines de polyester peuvent être combinées en les mettant en œuvre dans des proportions respectives de 50% – 50% en poids, en présence des autres constituants ci-après, quoique que l'on puisse aussi utiliser des proportions relatives allant respectivement de 30%–70% à 70%–30%.

Polyisocyanate organique (C) (1)

Le polyisocyanate organique est utilisé en une quantité suffisante pour réagir avec au moins 30%, mais pas plus de 105%, des groupes hydroxyle présents dans le milieu réactionnel. Le polyisocyanate (C) (1) est de préférence le diisocyanate de 4,4-diphénylméthane (MDI) ou un mélange de MDI et de ses composés d'addition cycliques trifonctionnels contenant des liaisons carbodiimide. La nature précise du polyisocyanate utilisé n'est pas déterminante, mais les diisocyanates sont préférés. Comme exemples caractéristiques de polyisocyanates usuels, on peut citer: le diisocyanate de 2,4-toluène, le diisocyanate de 2,6-toluène, les mélanges industriels de diisocyanates de 2,4-toluène et de 2,6-toluène, les diisocyanates de méta- et para-phényle, le diisocyanate de 1,5-naphtalène, les diisocyanates de para- et méta-xylylène, les diisocyanates d'alcoylène comme le diisocyanate de tétraméthylène et le diisocyanate d'hexaméthylène le 2,4- et le 2,6-diisocyanatométhylcyclohexane, le diisocyanate de dicyclohexylméthane et le MDI polymère contenant une moyenne de deux ou trois groupes isocyanate par molécule. D'autres polyisocyanates pouvant être utilisés comprennent le polyisocyanurate du diisocyanate de toluène, le polyméthylène-polyphényl-isocyanate, les prépolymères de polyisocyanates de type aromatique, les produits d'addition à base de diisocyanate de toluène, les polyisocyanates aromatiques/aliphatiques et les isocyanates aliphatiques polyfonctionnels.

Oxyde ou hydroxyde métallique (C) (2)

L'oxyde ou l'hydroxyde métallique (C) (2) est choisi parmi les oxydes et hydroxydes de calcium et de magnésium et est utilisé en une quantité suffisante pour réagir avec au moins 30%, mais pas plus de 75%, des groupes carboxyle présents dans le mélange réactionnel. Le choix de l'oxyde ou de l'hydroxyde métallique est une affaire de préférence individuelle et dépend de la combinaison particulière de résines de polyester utilisées et du procédé exact de fabrication qui est mis en œuvre pour obtenir les articles moulés, comme il est bien connu de l'homme de l'art.

Monomère aliphatiquement insaturé (D)

Le produit réactionnel, c'est-à-dire les résines insaturées (A) et (B), est mélangé, pour la co-polymérisation, avec un monomère aliphatiquement insaturé (D). Ce monomère aliphatiquement insaturé (D) est habituellement présent en une quantité donnant 0,5 à 2,5 moles d'insaturation de monomère par mole d'insaturation des résines (A) et (B). Les monomères aliphatiquement insaturés préférés sont le styrène et le vinyltoluène, quoique d'autres monomères de ce type puissent être aussi utilisés.

Catalyseur de polymérisation à radicaux libres (E)

La composition contient aussi un catalyseur de polymérisation à radicaux libres (E). Le catalyseur (E) est de préférence présent en une quantité d'au moins 0,1 partie pour 100 parties du total des résines (A) et (B), augmenté du monomère (D), ces parties étant exprimées en poids.

Un tel catalyseur de polymérisation à radicaux libres est ajouté à la composition n'ayant pas encore été soumise à la maturation, de sorte que, lors du chauffage jusqu'à la température d'activation du catalyseur, la réaction de polymérisation-réticulation du type par addition commence entre le monomère polymérisable et les résines polyester insaturé. Un tel catalyseur est habituellement utilisé en une quantité allant d'environ 0,1 à 3,0 partie pour 100 parties du total des résines et du monomère. Comme il est bien connu dans la technique, on peut utiliser une grande diversité de catalyseurs de polymérisation engendrant des radicaux libres, comme le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de benzoyle, les peroxydes de cétones comme le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde de cyclohexanone, le peroxyde de méthylisobutylcétone ainsi que d'autres peroxydes comme le peroxyde de dicumyle, le 2,2-bis-(4,4-ditertiobutyle-peroxy-cyclohexyl) propane, le peroxyde de dibutyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de butyle tertiaire et de cumyle et le perbenzoate de butyle tertiaire.

Agent de démoulage interne (F)

On peut utiliser, comme il est bien connu dans la technique, des agents de démoulage internes (F), comme le stéarate de zinc, le stéarate de calcium, le stéarate de magnésium, les phosphates organiques (esters) et autres agents de démoulage internes constitués par des liquides organiques.

Fibres de renforcement (G)

Des fibres de renforcement peuvent être présentes, dans la composition en une quantité d'environ 5 à 25% en poids pour les compositions de moulage en masse et d'environ 10 à 70% en poids pour les compositions de moulage en feuilles. La fibre utilisée est de préférence la fibre de verre. La quantité de fibres de renforcement est de préférence d'environ 25 à 70% en poids pour les compositions de moulage sous forme de feuilles.

Une grande diversité de fibres de renforcement sont disponibles en vue de leur utilisation pour la fabrication de compositions de moulage en masse et de compositions de moulage en feuilles, comme les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de sisal, les fibres du produit de dénomination commerciale «Kevlar», les fibres d'amiante, les fibres de coton et des fibres comme les fibres et excroissances cristallines d'acier, les fibres et excroissances cristallines de bore ainsi que les fibres et excroissances cristallines de graphite. En outre, on peut utiliser une grande variété de fibres organiques. Cependant, les fibres de verre sont les plus appréciées, pour la plupart des applications, en raison de leur faible coût et de leur résistance mécanique élevée.

Charges non renforcantes (H)

Si on le désire, des charges peuvent être et sont habituellement ajoutées à la composition n'ayant pas encore subi la maturation, pour réduire la dépense globale en matières premières sans diminuer sensiblement les propriétés physiques souhaitables du produit final ou pour conférer des propriétés spécifiques à la composition de moulage. On peut utiliser de nombreux types différents de charges, comme les charges minérales, par exemple les silicates, l'amiante, le carbonate de calcium, le mica, la barytine, l'argile, la terre de diatomées, les microbilles notamment de silice, et la terre à foulon, et les charges organiques, comme la sciure de bois, la sciure de liège, les flocons de coton, le feutre de laine, les tiges de maïs déchiquetées et les coquilles de noix broyées. Par exemple, ces charges peuvent être ajoutées en des quantités allant de 0 à 1 000 parties en poids pour 100 parties du total des résines de polyester. Lorsque la charge est utilisée en l'absence de fibres de renforcement, elle est utilisée en l'absence de fibres de renforcement, elle est utilisée en une quantité d'environ 50 à environ 80% en poids pour les compositions de moulage en masse.

Additif thermoplastique anti-retrait (I)

Les compositions de moulage comprennent un additif (I) conduisant à un faible retrait, appelé ici additif anti-retrait, cet additif étant préférablement dissous dans le styrène ou autre monomère insaturé (D), et étant de préférence présent en une quantité d'environ 10 à 55 parties en poids pour 100 parties du total des résines (A) et (B). Cet additif anti-retrait est généralement ajouté à la combinaison des résines de polyester insaturé et du monomère liquide polymérisable éthyléniquement insaturé et il peut se présenter sous la forme d'une poudre thermoplastique solubilisée dans tout ou partie du monomère liquide polymérisable utilisé. Des additifs thermoplastiques anti-retrait de ce type sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 701 748 et la technologie anti-retrait est aussi décrite dans les brevets britanniques N° 1 201 087 et 1 201 088; on pourra donc se reporter à ces trois brevets. Cette technologie, qui est aussi décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 067 845 cité plus haut, est maintenant courante dans la technique. La description du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 701 748 est intéressante en ce qui concerne les résines de polyester (A) et les monomères aliphatiquement insaturés (D) utilisables et plus particulièrement en ce qui concerne les polymères ou copolymères thermoplastiques (G) qui peuvent être mis en œuvre pour obtenir un faible retrait, sauf que, pour les buts visés par la présente invention, il n'est pas nécessaire que de tels polymères ou copolymères thermoplastiques (G) soient de nature telle qu'ils donnent une composition mûrie, optiquement hétérogène.

Inhibiteur de polymérisation

Les inhibiteurs qui peuvent être utilisés sont ceux présents dans les résines de polyesters industrielles de sorte qu'un inhibiteur additionnel peut être ou non ajouté. Comme dans la technique usuelle, des catalyseurs à radicaux libres sont ajoutés pour effectuer la maturation.

Exemple I

		Ingrédient	Quantité utilisée (en poids)	Quantité préférée (en poids)
(A)	*Première résine polyester, à réactivité plus élevée	Résine (A) «Budd 2 040»	16,5 à 70	38,0
(B)	*Seconde résine Polyester, à réactivité plus faible	«Budd 2 030» (B)	16,5 à 70	38,0
(I)	Additif thermoplastique antiretrait	Additif thermoplastique	0 à 45	24,0
(F)	Agent de démoulage interne	Stéarate de zinc	2 à 6	3,0
(H)	Charges non renforçantes	Carbonate de calcium (charge)	150 à 200	190
(C)	(1) Polyisocyanate organique	Polyisocyanate (MDI)	0,01 à 8	1,0
(C)	(2) Oxyde ou hydroxyde métallique	Hydroxyde ou oxyde de magnésium	1 ou plus	2,0
(K)	Pigment	Dispersion de pigment	0 à 6	0,3
(E)	Catalyseur de polymérisation à radicaux libres	Catalyseur de polymérisation	0,1 ou plus	1,5
(G)	Fibres de verre pour renforcement (composé de moulage SMC)		10 à 70	30

Rapport*:
«Budd 2 040» = 30/70 à 70/30; rapport préféré: 50/50
«Budd 2 030»

Propriétés physiques du produit moulé

Des compositions de moulage obtenables selon l'invention se présentant sous forme de feuilles sont capables de donner des articles moulés qui présentent l'excellente qualité de surface requise et qui sont d'environ 25% plus flexibles lorsqu'ils se présentent à l'état de plaques moulées. Lorsqu'on moule des plaques minces, d'une épaisseur d'environ 1 mm, celles-ci peuvent être ployées à un degré notablement plus élevé que les plaques moulées à partir du SMC usuel avant apparition d'un signe audible d'éclatement des fibres ou de fissuration. Ce résultat a été établi graphiquement sur un banc d'essai en laboratoire. Les moulages exécutés avec la composition plus flexible obtenable selon l'invention ont conduit à une qualité égale ou supérieure à celle des pièces usuelles d'automobiles en SMC. Les produits qui étaient antérieurement mouleés en donnant des imperfections de surface, par exemple une fissuration ou une porosité, peuvent maintenant se mouler dans de meilleures conditions, en donnant une meilleure qualité de surface et une plus grande uniformité.

Il a été en outre démontré graphiquement, sur un appareil d'essai de résistance au choc à vitesse élevée du type «Dynatup» que les plaques moulées pouvaient absorber environ 55% d'énergie en plus, au point de rupture, que les qualités usuelles de SMC pour automobiles. De tels moulages en SMC flexible premettent une déformation beaucoup plus grande avant rupture par fissuration. Lorsque des pièces de dimensions stables, en matière plastique durcie thermiquement, sont fixées, dans le domaine de l'automobile, à des parties métalliques où les dimensions ne sont pas toujours constantes, les parties flexibles en matière plastique encaissent plus facilement les déformations avant d'atteindre le point de rupture, ce qui permet une meilleure fixation de la pièce de matière plastique sur la partie métallique.

L'utilisation de SMC flexible permet aussi le moulage de plaques plus minces. Il est possible de réduire l'épaisseur de ces plaques d'environ 33,33% en faisant passer cette épaisseur d'environ 3 mm à 2 mm, afin d'obtenir un gain de poids important et un coût considérablement diminué, tout en conférant au produit une flexibilité améliorée pour une même épaisseur.