



NUMERO DE PUBLICATION : 1003975A3

NUMERO DE DEPOT : 9100804

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08G

Date de délivrance : 28 Juillet 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 29 Aout 1991 à 14h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AMOCO CORPORATION
East Randolph Drive 200, CHICAGO ILLINOIS 60601(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4 - B 1040
BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS A MOULER DE RESINE HYBRIDE DE POLYESTER-POLYURETHANNE.

Priorité(s) 30.08.90 US USA 575069

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Juillet 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur

Compositions à mouler de résine hybride
de polyester-polyuréthane.

La présente invention concerne des compositions à mouler de résine hybride de polyester-polyuréthane. Plus spécifiquement, l'invention concerne des compositions à mouler de résine hybride de polyester-polyuréthane qui ont
5 été modifiées par addition de certains composés azotés polyfonctionnels conduisant à la formation in situ d'une première phase de polyurée souple dans une deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide conférant des propriétés améliorées.

10 Arrière-plan de l'invention. :

Les résines hybrides de polyester-polyuréthane sont bien connues dans le domaine des compositions à mouler thermodurcissables. Ces résines sont normalement plus tenaces que les polyesters et sont plus solides, plus
15 rigides et moins onéreuses que les polyuréthanes. Ces résines hybrides comprennent habituellement un polyester polyol insaturé hydroxy-terminé, un monomère éthyléniquement insaturé tel que le styrène et un polyisocyanate. Elles peuvent être adaptées aisément à de nombreuses techniques
20 courantes de moulage des résines thermodurcissables appliquées dans les industries des polyuréthanes et des polyesters insaturés. Ces résines hybrides sont mises sur le marché par Amoco Chemical Company sous le nom commercial de résines hybrides Xycon et sont présentées sous la forme
25 de systèmes à deux composants comprenant un côté A et un côté B. Le côté A contient le polyisocyanate et un catalyseur pour le polyester, tandis que le côté B contient la solution de polyester polyol insaturé hydroxy-terminé dans du styrène et facultativement un catalyseur pour le
30 polyuréthane et/ou une charge.

Les résines hybrides peuvent être modifiées à volonté pour améliorer la ténacité et les propriétés thermiques des articles manufacturés moulés faits de ces

résines. L'équilibre entre ces deux propriétés est régi pour partie par la densité de réticulation dans l'hybride. Plus la densité de réticulation est élevée et plus la température de fléchissement sous charge et la température de transition vitreuse, c'est-à-dire les propriétés thermiques, sont élevées, mais au prix d'une baisse de la ténacité. Des améliorations de la ténacité peuvent être obtenues aussi par addition d'entités flexibles, telles que des radicaux éther dans le squelette du polymère, mais avec une baisse des propriétés thermiques. Il est souhaitable d'améliorer la ténacité des résines hybrides sans faire baisser sensiblement leurs propriétés thermiques.

Il est souhaitable aussi de réduire le retrait et d'améliorer l'aspect de surface des produits manufacturés moulés faits des résines hybrides. Le retrait a lieu habituellement pendant le durcissement et peut conduire à des problèmes de stabilité dimensionnelle, comme le gauchissement. Des défauts de surface inacceptables, comme des ondulations et de la rugosité, peuvent apparaître lorsque les résines hybrides sont renforcées par des fibres, par exemple de verre, du fait que les fibres montent à la surface du produit manufacturé moulé. Ce phénomène est couramment appelé empreinte du verre.

Il est souhaitable aussi de réduire le retrait des résines hybrides sans devoir ajouter un excès de styrène. Un excès de styrène peut être introduit lorsqu'un additif à bas profil (LPA) est ajouté à la résine hybride pour limiter le retrait et améliorer la stabilité dimensionnelle et l'uniformité de surface. Un additif à bas profil est habituellement un polymère thermoplastique, comme un polymère d'acétate de vinyle, un polymère acrylique, un polyuréthane, un polystyrène, un copolymère styrène-butadiène, un polyester saturé ou une polycaprolactone. Ce sont typiquement des polymères non réactifs (radicaux terminaux non réactifs) de haut poids moléculaire (10 000 à 200 000) qui sont fournis dans un monomère vinylique tel

que le styrène pour faire baisser la viscosité du polymère thermoplastique jusque dans un intervalle où il peut être travaillé. L'additif à bas profil tend à la ségrégation des phases à partir du polyester pendant le durcissement, ce qui conduit à des domaines thermoplastiques induisant des contraintes dans le système. Ces contraintes se traduisent par des microfissures et des microvides dans les produits moulés contenant l'additif à bas profil. Ces imperfections internes atténuent le retrait qui a lieu pendant le durcissement, mais ont pour inconvénient d'affaiblir la matrice de polyester. Un autre inconvénient associé à l'utilisation des additifs à bas profil est la quantité de styrène requise pour apporter le polymère thermoplastique en quantité suffisante pour exercer un effet de bas profil dans la résine thermodurcie. Les polyesters modifiés par un additif à bas profil contiennent typiquement jusqu'à environ 50 à 60% en poids de styrène monomère. Lorsqu'il y a plus d'une mole de styrène par équivalent d'insaturation dans le polyester, le produit tend à avoir des retraits importants. Toutefois, ces retraits sont quelque peu compensés par les micro-imperfections qui se développent pendant la séparation des phases entre le polymère thermoplastique et le polymère thermodurci.

L'état connu de la technique, comme le brevet USA n° 4 822 849, indique qu'on peut réduire le retrait des résines hybrides en faisant baisser tant le taux de styrène que le taux d'insaturation dans les résines hybrides. Un retrait plus faible est atteint en réduisant la densité de réticulation, mais, comme déjà indiqué, ceci peut se traduire par une baisse des propriétés thermiques de la résine hybride. L'état connu de la technique, notamment le brevet USA n° 4 280 979, décrit aussi la préparation de polyesters diols insaturés qui peuvent être mis à réagir avec un polyisocyanate et avec un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable pour former des copolymères polyuréthane-composé vinylique.

L'état connu de la technique, comme les brevets USA n° 4 310 448, 4 305 857, 4 093 569, 4 310 449, 4 147 680 et 4 305 858, décrit aussi la préparation de dispersions de produits de polyaddition d'un polyisocyanate dans des
5 composés comprenant des radicaux hydroxyle. Ces brevets décrivent la réaction d'un polyisocyanate organique avec des composés comprenant des radicaux amino primaires et/ou secondaires et/ou des radicaux hydroxyle et/ou de l'ammoniac dans des composés comprenant au moins un radical hydroxyle.
10 Tous ces brevets décrivent la conduite de la réaction en présence de plus de 2% en poids d'eau, d'un latex de polymère ou dans une solution d'un polyuréthane ionique. Ces brevets décrivent aussi qu'il est préféré de faire réagir des quantités à peu près équivalentes d'isocyanates
15 et de composés aminés fonctionnels. Il est précisé qu'un excès limité d'isocyanate peut être utilisé aussi, mais que les produits ainsi obtenus ont une viscosité élevée parce que l'isocyanate réagit avec l'agent dispersant, ce qui est apparemment indésirable pour les produits de polyaddition
20 décrits. La présente invention décrit la préparation de compositions à mouler à deux phases qui sont préparées dans une solution dans un polyol sensiblement sans eau avec un excès d'isocyanate (d'environ 3:1 à environ 100:1). Il n'est pas souhaitable, suivant la présente invention, d'utiliser
25 de l'eau parce que celle-ci réagit avec l'isocyanate et conduit à une mousse indésirable. Il a été découvert aussi que l'utilisation d'un excès d'isocyanate offre des avantages inattendus consistant en une amélioration des propriétés de retrait, de surface et d'impact dans les
30 compositions à mouler décrites.

Pour les besoins du présent mémoire, le terme "durcissement" désigne la transformation du système de résine hybride d'un état liquide jusqu'à un état gélifié ou solide. Ce durcissement a lieu au moment du moulage par
35 réticulation des sites réactifs dans le système hybride, notamment par réaction de l'isocyanate avec les composés

contenant des atomes d'hydrogène actifs. De surcroît, le durcissement du système de résine hybride se fait à l'intervention de la réaction d'addition vinylique entre le monomère éthyléniquement insaturé et le polyester polyol
5 insaturé. Suivant la nature du catalyseur utilisé, le durcissement peut avoir lieu de façon optimale au moment du moulage à des températures d'environ 25°C à environ 150°C en une durée d'environ 10 minutes à environ 24 heures.

Aux fins de l'invention, le terme "indice
10 stoechiométrique" désigne la valeur obtenue en divisant le nombre de radicaux NCO actifs de l'isocyanate par la somme des radicaux NH et OH actifs du composé azoté et du polyester polyol de l'invention, à savoir $NCO:(NH+OH)$. Le terme "sensiblement exempt d'eau" tel qu'il est utilisé ici
15 désigne une teneur en eau inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,2% et plus avantageusement inférieure à 0,05%. Le terme "polyfonctionnel" tel qu'il est utilisé ici désigne les fonctionnalités de deux ou davantage.

Un but de la présente invention est de procurer
20 de nouvelles compositions à mouler de résine hybride comprenant une première phase polyurée souple dans une deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide. Un autre but de l'invention est de procurer une résine hybride permettant une meilleure maîtrise du retrait. Un autre but
25 encore de l'invention est de procurer une composition à mouler améliorée ayant une meilleure résistance au choc sans baisse sensible des propriétés thermiques, conduisant à un nouvel équilibre entre les propriétés thermiques et
d'impact. Un autre but encore de l'invention est de procurer
30 une composition à mouler de résine hybride de polyester-polyuréthane donnant des produits manufacturés moulés qui ont des propriétés de surface améliorées et ayant une gélification plus rapide.

Pour atteindre ces divers buts, l'invention a
35 pour objet de nouvelles compositions à mouler à deux phases et des procédés pour préparer les compositions à mouler

améliorées. Suivant un autre aspect, l'invention procure des systèmes de résine hybride comprenant un côté A et un côté B qui, après réaction, donnent des produits moulés à deux phases perfectionnés.

5 Aperçu de l'invention.

Les compositions à mouler de polyester-polyuréthane de l'invention sont des produits moulés qui comprennent une première phase de polyurée souple dans une deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide et qui
10 sont formés par la réaction d'une composition de côté A avec une composition de côté B. La composition de côté A comprend un isocyanate polyfonctionnel et un catalyseur de polymérisation par radicaux libres. La composition de côté B comprend un mélange (i) d'une solution dans un monomère
15 éthyléniquement insaturé contenant à l'état dissous environ 40 à 90% en poids d'un polyester polyol insaturé sensiblement exempt d'eau comprenant un ou plusieurs radicaux alcène-dicarboxylique et ayant un indice d'acide inférieur à 5, et (ii) d'un composé azoté polyfonctionnel
20 comprenant au moins un atome d'hydrogène actif sur chacun d'au moins deux atomes d'azote dans chaque molécule qui, lorsqu'il a réagi avec la composition de côté A, a un poids moléculaire suffisant pour former une première phase de polyurée souple. Les compositions de côté A et de côté B,
25 qui sont mises à réagir au moment du moulage, ont un rapport des radicaux NCO actifs de l'isocyanate aux radicaux NH du composé azoté d'environ 3:1 à environ 100:1, un rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux OH actifs du polyester polyol d'environ 0,5:1 à environ 6:1, de façon que l'indice
30 stoechiométrique $\text{NCO}:(\text{NH}+\text{OH})$ soit d'environ 0,5 à environ 2,0.

Le procédé de préparation des compositions à mouler de polyester-polyuréthane à deux phases de l'invention comprend la réaction :

35 (1) d'une composition de côté A comprenant un isocyanate polyfonctionnel et un catalyseur de

polymérisation par radicaux libres, et

(2) d'une composition de côté B comprenant un mélange :

(i) d'une solution dans un monomère éthyléniquement insaturé
5 contenant à l'état dissous environ 40 à 90% en poids d'un polyester polyol insaturé sensiblement exempt d'eau comprenant un ou plusieurs radicaux alcène-dicarboxylique et ayant un indice d'acide inférieur à 5, et

(ii) d'un composé azoté polyfonctionnel comprenant au moins
10 un atome hydrogène actif sur chacun d'au moins deux atomes d'azote dans chaque molécule qui, après réaction avec la composition de côté A, a un poids moléculaire suffisant pour former la première phase de polyurée souple;

où le rapport des radicaux NCO actifs de l'isocyanate aux
15 radicaux NH actifs du composé azoté est d'environ 3:1 à environ 100:1 et le rapport des radicaux NCO aux radicaux OH actifs du polyester polyol est d'environ 0,5:1 à environ 6:1, de façon que l'indice stoechiométrique $NCO:(NH+OH)$ soit d'environ 0,5 à environ 2,0.

20 L'invention a aussi pour objet une composition à mouler de résine hybride de polyester-polyuréthane qui est présentée sous la forme d'une composition de côté A et d'une composition de côté B, comme décrit ci-dessus. L'utilisateur du système fait réagir les compositions de côté A et de
25 côté B au moment du moulage pour obtenir les compositions à mouler, c'est-à-dire les produits moulés, conformes à l'invention.

Le rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux NH est de préférence d'environ 5:1 à environ 50:1 et plus
30 avantageusement d'environ 10:1 à environ 20:1. Le rapport des radicaux NCO aux radicaux OH est de préférence d'environ 0,8:1 à environ 2:1 et plus avantageusement d'environ 0,8:1 à environ 1,5:1. L'indice stoechiométrique est de préférence d'environ 0,8 à 1,2 et plus avantageusement d'environ 0,9
35 à 1,1. Dans une forme de réalisation préférée, au moment du moulage, les composants (i) et (ii) du côté B sont mélangés

intimement juste avant la réaction avec le côté A, c'est-à-dire dans un délai d'environ 30 minutes. Dans une autre forme de réalisation préférée de l'invention, la composition à mouler de résine hybride comprend environ 10
5 à 30% en poids d'isocyanate, environ 35 à 85% en poids de polyol en solution dans le monomère et environ 5 à 35% en poids de composé azoté.

Description détaillée de l'invention.

Les composés azotés de l'invention ont la
10 particularité d'être plus réactifs avec les isocyanates que ne le sont les composés comprenant des radicaux réactifs exempts d'azote, comme les polyesters polyols contenant des radicaux hydroxyle primaires, secondaires ou tertiaires ou bien COOH. Pour la commodité, les composés azotés sont
15 ci-après parfois appelés "NCC". La différence de réactivité entre les radicaux terminaux des composés azotés et les radicaux terminaux acide et hydroxyle du polyol doit être suffisamment grande pour qu'après mélange avec les isocyanates polyfonctionnels, il se forme un composé
20 polymère à deux phases, dans lequel une phase comprend principalement des liaisons urée ou biuret (dites ici "première phase de polyurée souple") et l'autre phase comprend principalement des liaisons uréthane et ester (dites ici "deuxième phase de polyester-polyuréthane plus
25 rigide").

La première phase de polyurée souple se caractérise par une température de transition vitreuse inférieure à celle de la deuxième phase polyester-polyuréthane plus rigide. Le composé azoté préféré est
30 celui qui, par réaction avec un isocyanate, donne une phase de polyurée ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

Le composé azoté est polyfonctionnel et son poids moléculaire doit être suffisant pour permettre que la phase
35 de polyurée se sépare de la phase de polyester polyol lorsque la solution ou le mélange de polyol/composé azoté

réagit avec un isocyanate polyfonctionnel. Le poids moléculaire critique auquel la polyurée se sépare de la solution de polyol/polyisocyanate est influencé, croit-on, par le rapport aromatique:aliphatique, par la fonctionnalité et par le poids moléculaire du composé azoté. Si le composé azoté comprend deux radicaux amino terminaux, il a de préférence un poids moléculaire d'environ 1000 à environ 4000, mais le composé azoté spécialement préféré a un poids moléculaire d'environ 1500 à environ 3000. Si le composé azoté a une fonctionnalité supérieure à 2 et/ou contient des radicaux aromatiques dans son squelette, un composé azoté de poids moléculaire plus faible peut être suffisant pour la séparation de la phase de polyurée. Toutefois, un composé azoté ayant un poids moléculaire trop faible ne donne pas la composition à mouler à deux phases souhaitée conforme à l'invention où le rapport des radicaux NCO aux radicaux NH est supérieur à 3:1. Des exemples de composés azotés de bas poids moléculaire ne donnant pas une composition à mouler à deux phases conforme à l'invention sont notamment la 1,2-propylènediamine et la 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine.

Le composé azoté préféré est liquide à la température ambiante et soluble dans le polyester polyol insaturé. Toutefois, la solubilité n'est pas une nécessité pour arriver à la morphologie souhaitée pour les propriétés de retrait limité. Un composé azoté solide ou cireux est acceptable s'il peut être dissous aisément dans un monomère éthyléniquement insaturé ou dans un composé polyhydroxylé. Des exemples de composés azotés appropriés sont les polyoxyalcoylènes comprenant deux ou plusieurs radicaux amino terminaux, comme la polyoxypropylènediamine, le di-p-aminobenzoate de poly(oxyde de tétraméthylène) et le bis-(3-aminopropyl)-polytétrahydrofurane, outre leurs mélanges. D'autres composés azotés appropriés sont les polyorganosiloxanes comprenant deux ou plusieurs radicaux amino terminaux, comme la polydiméthylsiloxanediamine, et les copolymères acrylonitrile-diène conjugué comprenant deux

ou plusieurs radicaux amino terminaux. Le composé azoté préféré est une polyoxypropylènediamine donnant un système hybride qui a une viscosité optimale.

Le composé azoté peut facultativement contenir
5 des amines aromatiques ou aliphatiques polyfonctionnelles d'allongement de chaîne d'usage courant dans l'industrie des polyuréthannes. Des exemples d'amines aromatiques d'allongement de chaîne appropriées sont notamment la diéthyltoluènediamine, l'o-, m- ou p-phénylènediamine, la
10 t-butyltoluènediamine, les toluènediamines isomères, la méthylènedianiline, les polyméthylène polyphénylène amines (produits de condensation de l'aniline et du formaldéhyde), la 4,4'-diaminodiphénylamine, les diaminoanthraquinones isomères, les diaminonaphtalènes isomères, la 2,5-diamino-
15 pyridine, la 4,4'-méthylène-bis(2,6-diisopropyl-aniline), la N,N'-diméthyl-1,3-phénylènediamine, la N,N'-diphényl-1,4-phénylènediamine, les diméthylthiotoluènediamines isomères et leurs mélanges. Des exemples d'amines aliphatiques d'allongement de chaîne appropriées sont notamment la
20 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine, la 1,2-propylènediamine, le diméthyldiaminodicyclohexylméthane, la 2-méthylpentaméthylènediamine, la bis-hexaméthylènetriamine, le 1,2-diaminocyclohexane, l'hexaméthylènediamine, le 1,3-diaminopentane, la 3-(2-aminoéthyl)-aminopropylamine,
25 le 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, le 3-amino-1-méthylaminopropane, la N-(3-aminopropyl)-cyclohexylamine, la bis-(3-aminopropyl)-éthylènediamine, la N-cyclohexyl-1,3-propanediamine, le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, le 1,3-diaminopropane, le 1,2-diaminopropane et leurs mélanges.

30 Le monomère éthyléniquement insaturé utilisé dans la composition de l'invention peut être tout monomère éthyléniquement insaturé capable de réticulation avec le polyester polyol insaturé par polymérisation d'addition vinylique. Des exemples de monomères éthyléniquement
35 insaturés utiles sont le styrène, l'o-, m- ou p-méthylstyrène, l'acrylate de méthyle, le métacrylate de méthyle,

le t-butylstyrène, le divinylbenzène, le phtalate de diallyle, le cyanurate de triallyle et leurs mélanges. Le monomère préféré est le styrène parce qu'il donne une solution monomère économique.

5 Le polyester polyol insaturé comprend au moins un radical alcène-dicarboxylique et est de préférence un oligomère d'un acide dicarboxylique α,β -éthyléniquement insaturé obtenu par condensation d'un ou plusieurs d'entre un acide ou anhydride di- ou polycarboxylique saturé et un
10 acide ou anhydride di- ou polycarboxylique insaturé avec un glycol ou un alcool polyhydroxylé. Le polyester polyol insaturé peut être préparé aussi à partir d'un ou plusieurs acides ou anhydrides di- ou polycarboxyliques insaturés avec des glycols et/ou un ou des alcools polyhydroxylés. Les
15 polyols utilisés suivant l'invention ont un indice d'acide inférieur à 5, de préférence inférieur à environ 2. De surcroît, les polyols utilisés suivant l'invention ont des poids équivalents d'environ 250 à environ 1000, de préférence d'environ 250 à environ 500. Des exemples
20 d'acides di- ou polycarboxyliques saturés appropriés sont l'acide isophtalique, l'acide orthophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide sébacique et leurs mélanges, la préférence allant à l'acide isophtalique. Des acides ou anhydrides carboxyliques
25 insaturés typiques sont notamment l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide citraconique, l'acide chloromaléique, l'acide allyl-succinique, l'acide itaconique, l'acide mésaconique, leurs anhydrides et leurs mélanges, la préférence allant à l'anhydride maléique. Des exemples
30 d'alcools polyhydroxylés utiles suivant l'invention sont notamment le néopentylglycol, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le 1,4-butanediol, les polyéthylèneglycols, le glycérol, le mannitol, le
35 1,2-propanediol, le pentaérythritol, le 1,6-hexanediol, le 1,3-butylèneglycol et leurs mélanges.

L'isocyanate, typiquement appelé polyisocyanate, doit comprendre au moins deux radicaux fonctionnels et être capable de réagir avec le composé azoté et le polyester polyol. Des exemples d'isocyanates appropriés sont notamment
5 le 2,4- et 2,6-diisocyanatotoluène (TDI), le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane (MDI), le polyméthylène polyphényle isocyanate (PMPPI), la diisocyanatodianisidine, le métadiisocyanatobenzène, la diisocyanatoisophrone, le diisocyanatohexane et leurs mélanges. Les isocyanates
10 préférés sont les MDI et PMPPI liquéfiés.

Pour la réaction in situ formant l'hybride contenant la polyurée, il est possible d'utiliser un catalyseur capable de catalyser la réaction de formation du polyuréthane entre le polyisocyanate et les composés
15 polyhydroxylés, un catalyseur capable de catalyser la réaction de formation de la polyurée ou du biuret entre le polyisocyanate et le composé azoté et un catalyseur de polymérisation par radicaux libres capable de catalyser la polymérisation vinylique. Ces catalyseurs sont bien connus
20 de l'homme de métier.

Les catalyseurs de polymérisation par radicaux libres utiles pour préparer les compositions à mouler de l'invention sont des catalyseurs de polymérisation vinylique comme les peroxydes, les persulfures, les perborates, les
25 percarbonates et les composés azoïques et les autres catalyseurs appropriés quelconques capables de catalyser la polymérisation vinylique du polyester polyol et/ou du monomère éthyléniquement insaturé. Quelques exemples de ces catalyseurs sont le peroxyde de benzoyle (BPO), le
30 peroxybenzoate de t-butyle (TBPB), le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde di-t-butyle, le peroxycarbonate de diisopropyle et le peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle. Des promoteurs peuvent être utilisés aussi conjointement avec
35 les catalyseurs peroxydiques de polymérisation vinylique pour maîtriser la vitesse d'apparition des radicaux libres.

Un promoteur courant pour le peroxyde de benzoyle est la N,N-diéthylaniline.

Des catalyseurs qui sont utiles pour catalyser la formation du polyuréthane dans la préparation du polymère
5 hybride conforme à l'invention sont notamment : (a) les amines tertiaires telles que la N,N-diméthylcyclohexylamine; (b) les phosphines tertiaires telles que les trialcoylphosphines; (c) les bases fortes telles que les hydroxydes, alcoolates et phénates de métaux alcalins et
10 alcalino-terreux; (d) les sels métalliques acides d'acides forts tels que le chlorure ferrique, et (e) des composés organostanniques tels que le dilaurate de dibutylétain. D'autres catalyseurs d'usage courant pour la préparation du polyuréthane sont indiqués dans le brevet USA n° 4 280 979.

15 Bien que la Demanderesse ne souhaite pas être limitée par une hypothèse quelconque, elle est portée à croire que lorsque les compositions de côté A et de côté B sont mélangées au moment du moulage, le composé azoté est plus réactif que les radicaux hydroxyle ou acide terminaux
20 du polyester polyol à l'égard des radicaux isocyanate de la composition de côté A. On est porté à croire qu'en raison de cette différence de réactivité, plus d'une réaction a lieu, y compris la formation in situ d'une première phase de polyurée souple au sein d'une deuxième de polyester-polyuréthane plus rigide, qui a une température de
25 transition vitreuse et une température de fléchissement sous charge plus élevées que la première phase de polyurée souple. La phase de polyurée est formée, croit-on, par la réaction des radicaux du composé azoté dans la composition
30 de côté B avec les radicaux isocyanate dans la composition de côté A, menant à la formation in situ d'une phase de polyurée polymère dont le poids moléculaire est suffisamment élevé pour qu'elle se sépare du polyester polyol. Cette phase a la particularité d'être souple et flexible et de
35 conférer à la matrice hybride une meilleure tenue au retrait et une résistance optimale au choc.

On est porté à croire qu'avant, pendant ou après la séparation entre la phase de polyurée et le polyester polyol, il se forme une deuxième phase plus rigide par réaction des radicaux hydroxyle et acide terminaux du polyester polyol insaturé avec les radicaux isocyanate qui n'ont pas été consommés par la réaction composé azoté/isocyanate et que le monomère éthyléniquement insaturé se copolymérise avec les entités non saturées du polyester polyol pour former un polyester-polyuréthane. Une réticulation se fait par polymérisation vinylique des entités oléfiniquement insaturées du polyester polyol et du monomère éthyléniquement insaturé polymérisable. Le durcissement a lieu pendant cette réticulation. Le durcissement est achevé lorsque les sites réactifs ont été éliminés de la résine hybride.

La nécessité d'un excès stoechiométrique de NCO sur OH est critique suivant l'invention pour permettre que les radicaux NCO non consommés de l'isocyanate réagissent avec les radicaux hydroxyle du polyester polyol en formant un polyester-polyuréthane hybride de haut poids moléculaire. Ce polyester-polyuréthane hybride constitue la deuxième phase plus rigide. Sans la réaction NCO/OH_4 , la première phase de polyurée souple se disperserait finement dans une phase de polyester peu résistante. La formation in situ de la première phase de polyurée souple dans l'hybride de polyester-polyuréthane donne de nouvelles résines présentant un équilibre de propriétés qu'on ne retrouve pas dans les systèmes hybrides déjà connus. Ces propriétés sont notamment une meilleure limitation du retrait et une amélioration de l'aspect de surface et de la résistance au choc, avec maintien des bonnes propriétés thermiques et des temps de gélification.

Les résines hybrides de l'invention peuvent être façonnées suivant les techniques de moulage par compression ou de moulage de liquide réactif courantes dans les industries des polyesters et polyuréthanes. Le moulage de

liquide est l'injection ou la coulée directe d'une résine hybride dans un moule (moule fermé) ou sur un moule (moule ouvert). Dans le moulage par injection en moule fermé, le polyisocyanate et le polyester hydroxy-terminé dans la solution dans le monomère (polyol) sont introduits séparément dans la chambre d'une tête de mélange où les deux composants se mélangent. Par mélange, la réaction de l'hybride commence instantanément, la vitesse de réaction étant dépendante du catalyseur utilisé. Le courant liquide d'hybride est injecté entre les moitiés de moule où les réactions entre les différents composants du système de résine hybride se poursuivent. Après un temps suffisant pour le durcissement, la pièce est retirée du moule. La pièce peut être utilisée telle qu'elle est moulée ou être soumise à un recuit ultérieur au four. Les techniques de moulage fermé liquide courantes comprennent le moulage par transfert de résine (RTM), le moulage par injection-réaction (RIM) et le moulage par injection-réaction de structure (SRIM).

Le moulage ouvert avec injection de liquide se fait suivant le même mode opératoire, sauf que la résine hybride est pulvérisée sur un moule où une face de la pièce moulée est exposée à l'atmosphère. Ce procédé de moulage est couramment appelé "moulage par pulvérisation". Le moulage par coulée directe du liquide comprend le mélange à la main du polyol et du polyisocyanate, puis la coulée de la résine hybride liquide dans ou sur un moule où le durcissement se fait. Les différences principales entre les techniques par injection et par coulée sont le temps de mélange, l'intensité de mélange et la pression d'injection. Dans les deux techniques de moulage de liquide, le polyol et/ou le polyisocyanate peuvent contenir des agents fibreux, des charges et/ou d'autres additifs.

Les résines hybrides se prêtent aussi au moulage par compression. Les techniques courantes de moulage par compression sont le moulage en feuille, en masse ou en pâte dits SMC, BMC et DMC respectivement. Indépendamment de la

technique de moulage appliquée, les résines hybrides de l'invention offrent les avantages d'une meilleure maîtrise du retrait, d'un meilleur aspect de surface et d'une plus grande résistance au choc sans baisse sensible des propriétés thermiques.

Dans le système préféré de moulage de liquide, au moins deux courants de liquide alimentent une tête de mélange où la polymérisation de l'hybride commence in situ. Dans un système à deux courants, le composé azoté et le polyester polyol sont mélangés en premier lieu, puis pompés à la tête de mélange dans laquelle le polyisocyanate est introduit, moment auquel l'hybride résineux est injecté dans le moule. Le composé azoté peut être mélangé en ligne ou avant d'être admis dans la cuve d'alimentation de polyol de la machine de moulage de liquide. Le premier cas nécessite une conduite d'alimentation supplémentaire. La seule exigence de mélange est que le composé azoté soit mélangé intimement avec le polyol avant l'introduction du polyisocyanate. Lorsque des polyamines à radicaux amine aliphatiques terminaux sont utilisées, il est important que les temps de mélange entre la polyamine et le polyol et entre le polyol modifié par l'amine et le polyisocyanate soient courts, c'est-à-dire inférieurs à environ 30 minutes. Ceci vise à réduire au minimum l'addition de l'amine sur l'insaturation en alpha,bêta du polyester polyol (addition de Michael). La réduction au minimum de l'addition de Michael est importante pour prévenir la formation d'un hybride à phase unique non souhaitable comprenant des liaisons urée dans le squelette de l'hybride.

En ajustant la stoechiométrie et/ou en utilisant des catalyseurs pour uréthane et polyester, il est possible d'ajuster le temps de gélification de l'hybride in situ d'environ 30 secondes à environ 20 minutes. Le temps de gélification impose la durée requise entre l'incorporation mutuelle des trois composants et l'injection de la matière résineuse dans le moule.

Le cas échéant, des fibres, des charges, des catalyseurs, des pigments, des ignifuges, des auxiliaires de mise en oeuvre, comme des agents abaissant la viscosité et des lubrifiants internes, qui sont tous bien connus de l'homme de métier, peuvent être ajoutés aux compositions à mouler de l'invention. Diverses fibres ou charges organiques ou inorganiques peuvent être ajoutées pour améliorer les propriétés mécaniques de l'hybride et/ou en faire baisser le prix. De telles fibres organiques sont notamment les fibres de polyacrylonitrile (PAN), les fibres de carbone à base de brai, les fibres de polyamide aromatique, les fibres de polyester cristallin liquide et toute fibre polymère qui améliore les propriétés de l'hybride. Des fibres inorganiques sont notamment les fibres de verre et les trichites, tandis que des charges inorganiques sont notamment le talc, le carbonate de calcium, la silice en perles, le sulfate de calcium, l'alumine hydratée, le polyphosphate d'ammonium, etc. Les quantités de charge, de verre et autres additifs varient avec l'application, mais dans une forme de réalisation préférée, 0 à 200 parties de charge peuvent être ajoutées à environ 100 parties du système hybride de l'invention. Des fibres de verre peuvent être ajoutées jusqu'à environ 50% en poids au système ci-dessus. Par exemple, dans une forme de réalisation, environ 100 parties de système hybride sont utilisées avec environ 100 parties de charge et 20 parties de verre pour former une composition à mouler conforme à l'invention.

Préparation des polyesters polyols.

Les polyesters polyols insaturés qui sont utilisés pour préparer les compositions à mouler de résine hybride de l'invention s'obtiennent de la façon suivante.

Les polyesters polyols insaturés sont préparés en introduisant les réactants du tableau I dans une cuve de réaction ordinaire de quatre litres à quatre cols équipée d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'un condenseur partiel comprenant une colonne de verre garnie d'anneaux de

Raschig, d'un condenseur total et d'un collecteur. L'appareil est monté dans une enveloppe chauffante électrique munie d'un régulateur de température. Pour chaque essai, la réaction est exécutée en totalité sous une atmosphère inerte formée par de l'azote passant par un rotamètre et entrant dans le mélange de réaction à proximité de l'agitateur mécanique. Les réactants sont chauffés lentement jusqu'à ce que le mélange puisse être agité. Les réactants sont ensuite chauffés davantage jusqu'à entretenir en tête une température d'environ 98°C à 100°C. La température de réaction à laquelle l'eau se dégage est d'environ 150°C. L'eau est chassée sans interruption du milieu de réaction par le système de condenseur. La résine est chauffée à environ 232°C et maintenue à cette température jusqu'à ce que l'indice d'acide soit tombé à deux sinon moins, plus avantageusement à un sinon moins.

Typiquement, la teneur en eau des polyesters polyols utilisés suivant l'invention est inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,2% et plus avantageusement inférieure à 0,05%. L'élimination de l'eau est importante pour deux raisons. En premier lieu, l'élimination de l'eau est nécessaire pour que le polyester polyol atteigne le poids moléculaire souhaité. En second lieu, la présence de l'eau dans les résines hybrides de l'invention peut provoquer un moussage indésirable.

Des poids moléculaires typiques pour les polyesters polyols (sur base solide) utiles aux fins de l'invention sont d'environ 500 à 2000 g/mole, de préférence d'environ 500 à 1000 g/mole. Si le polyol est difonctionnel, le poids équivalent du polyol est la moitié du poids moléculaire, les polyols polyfonctionnels ayant des poids équivalents égaux à leur poids moléculaire divisé par la fonctionnalité hydroxyle du polyol. De l'hydroquinone est ensuite ajoutée aux polyols, puis les polyols inhibés peuvent être refroidis jusque entre 150°C et 205°C. Les polyols sont ensuite ajoutés à du styrène monomère inhibé

par de la 1,4-naphtoquinone et la p-benzoquinone. Les polyols résultants contiennent environ 75% de matières non volatiles (NVM). Des propriétés typiques des polyols 1, 2, 3 et 4 sont données au tableau II.

5

TABLEAU I
Constitutions de polyesters polyols

		Polyol 1	Polyol 2	Polyol 3	Polyol 4
	<u>Réactants</u>				
	Acide isophtalique, moles	1,0	1,0	1,0	-
10	Anhydride maléique, moles	1,0	2,0	2,0	3,0
	Diéthylèneglycol, moles	2,64	2,42	-	-
	Ethylèneglycol, moles	-	1,50	1,96	1,96
15	Néopentylglycol, moles	-	-	1,96	1,96
	Maléate de di-n-butylétain, ppm	250	250	250	250
	<u>Inhibiteurs</u>				
20	Hydroquinone, ppm	150	150	150	150
	1,4-Naphtoquinone, ppm	75	75	75	75
	p-Benzoquinone, ppm	100	100	100	100

TABLEAU II
Propriétés typiques de polyols résineux liquides

		Polyol 1	Polyol 2	Polyol 3	Polyol 4
	Degré d'insaturation (moles/kg) *	2,04	3,12	3,25	5,30
5	Indice d'acide, base solide, mg KOH/g	<2	<2	<2	<2
	Indice d'hydroxyle, base solide, mg KOH/g	146	160	167	181
10	Styrène monomère, % en poids	25	25	25	25
	Poids équivalent à la livraison, g/équivalent d'hydroxyle	513	467	450	413

- 15 * Le degré d'insaturation est calculé en divisant le poids du polyester par le nombre de moles d'anhydride maléique. Les données sont normalisées sur 1000 g de polyol.

Préparation des résines hybrides.

20 Le mode opératoire général pour préparer les compositions de côté A et de côté B d'une résine hybride qui peut être modifiée suivant l'invention est décrit ci-après.

Comme le montre le tableau III, trois polyisocyanates commercialisés sous les noms d'Isonate 143L, Isonate 240 et de Papi 2027 sont utilisés pour préparer les
25 côtés A. Ces polyisocyanates sont fabriqués par Dow Chemical et sont utilisés tels qu'ils sont livrés. L'Isonate 143L est un diisocyanatodiphénylméthane modifié par du polycarbodiimide ayant un poids équivalent d'isocyanate d'environ 143,6 g/équivalent de NCO, une teneur en NCO de
30 29,2% en poids, une viscosité à 25°C de 33 centipoises, une masse volumique à 25°C de 1,214 g/ml et une fonctionnalité

NCO d'environ 2,25. L'Isonate 240 est un prépolymère modifié de 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane (MDI) produit en faisant réagir du diisocyanatodiphénylméthane de haute pureté avec un polyester saturé. L'Isonate 240 a un poids équivalent
5 d'isocyanate d'environ 226,3 g/équivalent de NCO, une teneur en NCO de 18,7% en poids, une viscosité à 25°C de 1500 centipoises, une masse volumique à 25°C de 1,22 g/ml et une fonctionnalité NCO d'environ 2,05. Le Papi 2027 est un polyméthylène polyphényle isocyanate (PMPPI). Le Papi a
10 une fonctionnalité NCO de 2,7, un poids équivalent d'isocyanate de 134,0 g/équivalent de NCO, une viscosité à 25°C de 180 centipoises et une masse volumique à 25°C de 1,23 g/ml.

On prépare le côté A en mélangeant l'un des
15 polyisocyanates ci-dessus avec une pâte de peroxyde de benzoyle (BPO) et de styrène. On prépare la pâte d'abord en mélangeant 1 pcp de BPO Lucidol 98 fabriqué par Atochem avec un poids égal de styrène. L'addition du catalyseur BPO est donnée en parties pour 100 parties de polyol insaturé plus
20 le styrène (pcp). On mélange la pâte de BPO et l'isocyanate à la main dans un gobelet en carton avec un abaisse-langue en bois et on laisse l'air se dégager pendant 10 minutes.

On prépare le côté B au moyen des Polyols 1, 3 et 4 ci-dessus. Le Polyol 1 a un poids équivalent d'hydroxyle
25 de 660 g/équivalent d'OH pour une teneur en polyol solide non volatil (NVM) de 72,6% du système polyol plus styrène, tandis que le Polyol 3 a un poids équivalent d'hydroxyle de 499 g/équivalent d'OH à un NVM de 74,2%. Le Polyol 4 a un poids équivalent d'hydroxyle de 493 g/équivalent d'OH et un
30 NVM de 74,9%. On ajoute à chaque polyol suffisamment de styrène monomère pour abaisser le NVM à 65% du poids total de la solution. On corrige le NVM pour tenir compte du styrène ajouté au côté A. On mélange de la
N,N-diéthylaniline (DEA) au polyol à raison de 0,2 pcp comme
35 promoteur pour la réaction du polyester. Après mélange du côté B, on laisse l'air se dégager pendant 10 minutes.

On mélange ensuite les côtés A et B, qui sont les deux composants de la résine hybride, en ajoutant une quantité stoechiométrique du côté A au côté B dans un gobelet en carton. La quantité stoechiométrique est obtenue en ajoutant un équivalent molaire du polyisocyanate à un équivalent molaire du polyol de façon que le rapport NCO:OH soit de 1. Par exemple, pour préparer 75 g de résine hybride contenant une quantité stoechiométrique des côtés A et B, on mélange 51,97 g de Polyol 3 avec 14,96 g d'Isonate 143L. Les 8,07 g restants sont formés par du styrène monomère (7,36 g), de la DEA (0,12 g) et du BPO (0,59 g). On mélange la résine à la main avec un abaisse-langue pendant 15 secondes et on insère au milieu de l'échantillon un thermocouple type J connecté à un détecteur de température Doric. On enregistre la température en fonction du temps en prenant $T=0$ au moment de l'addition du côté A au côté B. Le temps où la fluidité cesse est défini comme étant le temps de gélification. On détermine le temps de gélification en immergeant à plusieurs reprises une tige dans l'échantillon jusqu'au moment où la substance forme des filets et se détache de la tige.

On prépare au total neuf échantillons de résine hybride, dont chacun contient un polyol différent (Polyol 1, 3 ou 4) et un polyisocyanate différent (Isonate 143L, Isonate 240, Papi 2027). On prépare les systèmes résultants de façon qu'ils aient une stoechiométrie équilibrée telle que l'indice d'isocyanate soit de 100 (NCO:OH à hydrogène actif primaire). Après 30 secondes de mélange des côtés A et B, la température du milieu de réaction augmente de moins de $0,3^{\circ}\text{C}$ et les mélanges de réaction sont limpides. On dépose une goutte de chaque résine hybride entre une lame porte-objet en verre et un couvre-objet de microscope et on l'observe à 200X et 400X avec un microscope à transmission Nikon 260248 Optiphot. Chaque système hybride est homogène et présente une phase unique. Chaque système hybride est préparé de façon à avoir un temps de gélification d'à peu

près 20 minutes. Ceci laisse un temps suffisant pour que l'échantillon soit débarrassé de l'air avant qu'il y ait solidification.

Pour mesurer le retrait linéaire des résines hybrides ci-dessus, on prépare des plaques coulées en coulant environ 300 g de résine hybride dans un moule en acier de 178 mm sur 178 mm (7 pouces sur 7 pouces) conçu avec des parois amovibles pour permettre une éjection aisée des résines sans retrait. Avant de couler la résine hybride dans le moule, on enduit la surface de celui-ci abondamment d'un agent de démoulage. De nombreux systèmes lubrifiants commercialisés à base de silicone ou de Téflon TFE sec à pulvériser conviennent pour réduire au minimum l'adhérence pendant le durcissement. Le lubrifiant sec à pulvériser MS-122 TFE de Miller-Stephenson est un exemple d'un agent de démoulage qui convient. On procède à la coulée à la température ambiante sous la pression atmosphérique. Après solidification, on démoule la pièce et après 24 heures de vieillissement, on mesure le retrait à la température ambiante dans l'état tel que coulé. On soumet la pièce à un postdurcissement de 2 heures à 105°C et on détermine à la température ambiante le retrait total (tel que coulé, plus durci à chaud). On réchauffe la pièce pendant 2 heures à 175°C et on mesure à nouveau le retrait. On mesure le retrait aux quatre angles et on calcule la moyenne et les écarts-types. Plus l'écart-type est faible et plus le retrait est uniforme dans les directions X et Y.

On détermine le retrait du polyester insaturé constitutif de la résine hybride en omettant l'isocyanate du mélange (c'est-à-dire le côté A). On évalue au total neuf résines hybrides et trois polyesters. Les résultats sont rassemblés au tableau III. Il convient d'observer que chaque résine hybride (à savoir Polyols 1, 3 et 4), indépendamment du polyisocyanate utilisé, présente après durcissement un retrait plus faible que celui du polyol/styrène (polyester insaturé) correspondant. De surcroît, chaque éprouvette

présente un faible écart-type. Ceci indique un retrait uniforme dans les directions X et Y.

Les résines hybrides décrites ci-dessus sont homogènes et forment une phase unique. Ces résines hybrides ont d'avantageuses propriétés de retrait par comparaison avec les polyesters correspondants et sont décrites pour illustrer les matières premières des résines hybrides modifiées par un composé azoté de l'invention et pour comparer le retrait des résines hybrides traditionnelles à celui des résines modifiées par un composé azoté suivant l'invention.

TABLEAU III
Retrait de résines hybrides à base de polyisocyanates

	Polyol	Isocyanate	Retrait à la température ambiante		
			Tel que coulé	Total après durcissement	
				105°C/2h	105°C/2h plus 175°C/2h
15	1	--	21,5	22,1	24,3
	1	Isonate 240	14,3	14,7	16,3
	1	Isonate 143L	17,4	17,3	18,0
	1	Papi 2027	16,1	16,5	16,8
20	3	--	22,3	23,0	--
	3	Isonate 240	5,0	7,1	8,4
	3	Isonate 143L	9,0	12,7	11,1
	3	Papi 2027	7,7	9,1	9,5
25	4	--	26,9	27,6	Fissuration au recuit
	4	Isonate 240	15,6	15,4	15,5
	4	Isonate 143L	20,3	19,9	19,7
	4	Papi 2027	18,9	18,2	18,0

L'invention décrite est illustrée non limitativement par les exemples suivants.

EXEMPLES.EXEMPLE 1.-Résines hybrides préparées à partir de polyols modifiés par une amine.

5 On prépare neuf résines hybrides modifiées par une polyamine qui comprennent deux phases, à savoir une phase continue de polyester-polyuréthane et une phase dispersée de polyurée, en appliquant le mode opératoire décrit ci-dessus à propos de la préparation des résines
10 hybrides, sauf qu'on ajoute de la polyoxypropylènediamine (Jeffamine D2000, Texaco) ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'à peu près 2000g/mole et un poids équivalent d'amine d'environ 1000 au polyol du côté B de façon que le rapport entre équivalents OH:NH soit de 90:10. La
15 polyoxypropylènediamine est un polyéther saturé à radicaux amine terminaux. Les radicaux amine sont situés sur des atomes de carbone secondaires à l'extrémité de la chaîne du polyéther aliphatique. La polyamine comprend à peu près 33 unités récurrentes oxypropylène et comprend 1,0 méq/g
20 d'amine totale, dont environ 97% à la position primaire. La polyamine a une viscosité Brookfield de 247 centipoises à 25°C et une masse volumique de 0,9964 g/ml.

 En mélangeant la polyoxypropylènediamine avec les Polyols 3 et 4, on obtient une solution limpide rougeâtre,
25 ce qui indique que la polyamine est soluble dans le polyol (il y a phase unique). Lorsque la polyoxypropylènediamine est mélangée avec le Polyol 1, il se forme un mélange trouble, indiquant que la polyamine n'est pas totalement soluble dans le polyol. Après 10 minutes de dégagement de
30 l'air, on mélange chaque polyol modifié par la polyamine avec une quantité stoechiométrique de polyisocyanate (Isonate 143L, Isonate 240, Papi 2027). On détermine la stoechiométrie en équilibrant les radicaux NCO du polyisocyanate avec les radicaux hydroxyle primaires et
35 amine primaires du polyol modifié par la polyamine de façon à obtenir un indice stoechiométrique de 100. Un indice

stoechiométrique de 100 est atteint par addition de 1 équivalent molaire de NCO à 1 équivalent molaire de la somme $\text{NH} + \text{OH}$. Le rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux amine primaires est d'environ 10:1. Par exemple, on prépare un échantillon de 75 g d'une résine hybride modifiée par une polyamine en ajoutant d'abord 10,2 g de Jeffamine D2000 à 43,24 g de Polyol 3 ayant un poids équivalent de 471 et un NVM de 74,5%. On ajoute un supplément de 5,82 g de styrène monomère conjointement avec 0,10 g de DEA. On mélange les composants soigneusement pour former le côté B. On prépare le côté A en mélangeant 14,65 g d'Isonate 143L avec une pâte de BPO comprenant 0,50 g de BPO et 0,50 g de styrène. On laisse l'air se dégager pendant 10 minutes des côtés A et B qu'on mélange ensuite ensemble. La température augmente de 8,8°C après 30 secondes de mélange et la solution devient opaque. L'élévation de température est due à la réaction exothermique de l'isocyanate avec l'amine formant une urée. Le temps de gélification de la résine hybride se trouve réduit d'environ 5 minutes par rapport à celui des résines hybrides non modifiées. En remplaçant le Polyol 3 par les Polyols 1 et 4, on observe une réduction semblable du profil exothermique et du temps de gélification.

On dépose une goutte du système hybride modifié par la polyamine entre une lame porte-objet et une lame couvre-objet et on l'examine au microscope à transmission à 200X et 400X. On constate l'existence de deux phases pour chaque système hybride contenant de la polyoxypropylènediamine.

On évalue un total de neuf systèmes hybrides modifiés par de la polyamine et les retraits sont repris au tableau IV. Dans tous les cas, l'hybride contenant la polyoxypropylènediamine a un retrait plus faible et un aspect de surface meilleur que l'hybride correspondant témoin (tableau III). Sur la base du retrait à l'état tel que coulé, la diminution du retrait s'élève jusqu'à 78%. Après durcissement pendant 2 heures à 105°C et 175°C, la

diminution du retrait s'élève jusqu'à 58%. La dureté Shore D des pièces moulées et recuites faites des résines hybrides modifiées par la polyoxypropylènediamine est très semblable à la dureté des pièces obtenues sans polyoxypropylènediamine. Ceci indique que les hybrides modifiés par la polyoxypropylènediamine durcissent en donnant une pièce prête à l'usage et massive.

On modifie les quantités de polyoxypropylènediamine dans les neuf résines hybrides d'environ 10 jusqu'à environ 13,7%, d'après les poids équivalents de l'isocyanate et du polyol. Une diminution du retrait, une amélioration de l'aspect de surface et une gélification plus rapide sont des avantages offerts par l'invention. On est porté à croire que la morphologie en deux phases de l'hybride est due à la différence de vitesse de formation des phases contenant la polyurée et le polyuréthane dans le milieu de réaction de l'hybride. La différence de vitesse de formation entre la polyurée et le polyuréthane conduit à la formation in situ de domaines contenant de la polyurée dans la matrice de l'hybride.

TABLEAU IV

Retrait de résines hybrides modifiées par une polyamine

	Polyol	Isocyanate	Retrait		
			Tel que coulé	Total après durcissement	
				105°C/2h	105°C/2h plus 175°C/2h
5	1	Isonate 240	11,3	12,3	13,8
	1	Isonate 143L	13,2	13,4	14,1
	1	Papi 2027	11,7	12,0	12,9
	3	Isonate 240	1,1	5,3	6,5
	3	Isonate 143L	2,1	6,2	7,6
	3	Papi 2027	6,1	7,2	7,3
10	4	Isonate 240	5,2	7,1	8,0
	4	Isonate 143L	7,0	8,0	8,7
	4	Papi 2027	5,8	7,3	7,5

EXEMPLE 2.-Effet de la concentration de la polyamine sur le retrait.

15 Suivant le mode opératoire décrit ci-dessus, on mesure le retrait à l'état tel que coulé et après recuit sur une résine hybride contenant du Polyol 3 et de l'Isonate 143L. Le Polyol 3 a un indice hydroxyle de 471 g/équivalent d'OH à un NVM de 74,5%. On prépare les

20 résines hybrides modifiées par la polyamine suivant le mode opératoire de l'exemple 1, mais en ajoutant 1, 3, 5, 10 et 15 équivalents de polyoxypropylènediamine de l'exemple 1 au polyol pour arriver à des rapports entre équivalents OH:NH de 99:1, 97:3, 95:5, 90:10 et 85:15. Ces échantillons sont

25 notés 5C à 5G au tableau V. Dans chaque échantillon, le mélange formé par le polyol et la polyamine est limpide. Les échantillons 5A et 5B sont des témoins d'un polyester insaturé issu du Polyol 3 et d'une résine hybride contenant

le Polyol 3 et l'Isonate 143L, respectivement. Ces échantillons sont également limpides.

Après avoir laissé l'air se dégager pendant 10 minutes du polyol modifié par la polyamine, on ajoute une
5 quantité stoechiométrique d'Isonate 143L contenant 1 pcp de peroxyde de benzoyle (BPO) en solution dans une quantité égale de styrène monomère. On détermine la stoechiométrie sur la base de l'équilibre entre les radicaux NCO du polyisocyanate et les radicaux OH et NH primaires du polyol
10 modifié par l'amine (indice stoechiométrique de 100). Les échantillons 5D, 5E, 5F et 5G virent au brun clair trouble, tandis que les échantillons 5B et 5C restent limpides après incorporation du polyisocyanate. Les échantillons troubles ont une morphologie à deux phases, tandis que les
15 échantillons limpides ont une morphologie à phase unique lors de l'examen à 200X au microscope. On détermine comme précédemment le dégagement de chaleur par la réaction formant l'hybride et on constate que l'élévation de température après 30 secondes de mélange des côtés A et B
20 augmente à mesure que la concentration en polyoxypropylènediamine s'élève. Par exemple, l'échantillon 5C accuse une élévation de température de 0,2°C seulement, mais l'échantillon 5F présente une élévation de température de 7,4°C.

25 Le tableau V montre la réduction du retrait linéaire des hybrides modifiés à mesure que la concentration en polyoxypropylènediamine augmente. Le tableau V indique aussi le retrait d'un polyester exempt de polyisocyanate ou de polyoxypropylènediamine (5A) et d'une résine hybride ne
30 contenant pas de polyoxypropylènediamine (5B). La résine hybride non modifiée (5B) a un retrait inférieur d'environ 45% à celui du polyester témoin ne contenant pas d'Isonate 143L (5A). L'hybride contenant 15 équivalents de polyoxypropylènediamine (5G) a un retrait inférieur de 59%
35 à celui de l'hybride témoin (5B) et de 77% à celui du polyester témoin (5A) après le postdurcissement. La dureté

Shore D des échantillons s'échelonne de 75 à 85 après 24 heures de durcissement à la température ambiante. Ceci montre que les hybrides modifiés par la polyamine durcissent aisément à la température ambiante.

TABLEAU V

Effet de la concentration en polyamine sur le retrait

Témoins	Polyol 3 (éq)	Isonate 143L (éq)	Polyoxypropylène- diamine (éq)	Retrait	
				Tel que coulé	Après durcissement 105°C/2h
5A	100	0	0	22,3	23
5B	100	100	0	8,9	12,7
<u>Modifiés par la polyamine</u>	5C	100	1	8,7	10,2
	5D	100	3	4,2	6,9
	5E	100	5	3,1	9,1
	5F	100	10	2,1	6,2
	5G	100	15	0,9	5,2

EXEMPLE 3.-Amélioration de la ténacité de la résine hybride modifiée par une polyamine.

On débite les échantillons 5A, 5B, 5E, 5F et 5G de l'exemple 2 (tableau V) en quatre pièces carrées de 85,73 mm (3,375 pouces) et on les usine à 6,35 mm (0,25 pouce) pour éliminer les défauts de surface introduits pendant la coulée. On utilise un appareil d'épreuve Intrumented Dart Impact d'ICI pour déterminer la résistance au choc de la plaque. L'appareil comprend un piston actionné pneumatiquement avec une cellule dynamométrique à quartz incorporée et frappe l'éprouvette fixe d'une épaisseur de 6,35 mm (0,25 pouce). Chaque plaque est atteinte en son centre, avec un anneau d'un diamètre de 25,4 mm (1 pouce) et un piston d'un diamètre de 12,7 mm (0,5 pouce), et la moyenne des résultats est calculée. On détermine sans interruption sur une calculatrice les forces en fonction du déplacement et on recueille divers paramètres relatifs à l'effort, à la déformation et à l'énergie. On utilise l'énergie de crête (aire sous la courbe contrainte/déformation) pour définir quantitativement la ténacité des produits. L'énergie de crête pour les échantillons 5A, 5B, 5E, 5F et 5G est de 8,16 cm.kg, 21,99 cm.kg, 35,27 cm.kg, 39,83 cm.kg et 90,86 cm.kg (0,59, 1,59, 2,55, 2,88 et 6,57 pied.livre) respectivement. La ténacité de l'une des deux résines hybrides modifiées par la polyamine et présentant deux phases (5G) est quatre fois supérieure à celle de l'hybride témoin (5B) et onze fois supérieure à celle du polyester témoin (5A). L'exemple 2 et le présent exemple montrent que les résines hybrides à deux phases de l'invention contenant une phase polyurée formée in situ ont de meilleures propriétés de ténacité et de retrait limité que les résines hybrides ou polyesters à phase unique traditionnelles.

EXEMPLE 4.-Propriétés de retrait limité d'un mélange polydiméthylsiloxane-polyol insoluble.

Suivant le mode opératoire de l'exemple 1, on
5 prépare un polyol modifié par une polyamine insoluble en
mélangeant 90 équivalents de Polyol 3 ayant un poids
équivalent de 471 à un NVM de 74,5% avec 10 équivalents de
polydiméthylsiloxanediamine. Le polyol contient 0,2 pcp de
DEA et a un NVM de 65%. La polydiméthylsiloxanediamine,
10 fabriquée par Mercor, Inc., a un poids moléculaire d'environ
1245 g/mole. La polydiméthylsiloxanediamine saturée est
terminée par des radicaux aminopropyle comprenant des
radicaux amine primaires et est un liquide limpide à la
température ambiante.

15 Par mélange de la polydiméthylsiloxanediamine
avec le polyol, il se forme un mélange laiteux indiquant
l'insolubilité. Après 10 minutes pour le dégagement de
l'air, on mélange le polyol modifié par la polyamine avec
une quantité stoechiométrique d'Isonate 143L. L'échantillon
20 présente un rapport NCO:NH de 10:1 et un rapport NCO:OH de
1,1:1,0. On mesure le retrait comme décrit précédemment. On
prépare aussi un témoin exempt de polydiméthylsiloxane-
diamine. L'hybride modifié par la polyamine est opaque et
présente un retrait à l'état tel que coulé de 3,0 mm/m avec
25 un écart-type de 0,2, tandis que l'hybride témoin est
limpide et présente un retrait de 10,5 mm/m avec un
écart-type de 0,5. Après 2 heures de durcissement à 105°C,
l'hybride contenant la polyamine a un retrait de 4,8 mm/m,
tandis que le témoin a un retrait de 11,4 mm/m. On dépose
30 une goutte de l'hybride modifié par la polyamine et une
goutte de l'hybride non modifié entre une lame porte-objet
et un couvre-objet et on les examine à 200X au microscope
à transmission Nikon 260248 Optiphot. L'hybride témoin (non
modifié) forme une phase unique homogène, mais l'hybride
35 modifié par la polyamine comprend des particules polymères
finement dispersées dans la matrice de l'hybride.

Le présent exemple illustre que la polyamine ne doit pas être soluble dans le polyol pour que les propriétés de retrait limité se manifestent.

EXEMPLE 5.-

5 Température de transition vitreuse d'une polyurée issue d'une polyoxypropylènediamine.

Pour déterminer la température de transition vitreuse (Tg) de la phase de polyurée des hybrides modifiés par de la polyoxypropylènediamine, on fait réagir un excès
10 d'Isonate 143L, d'Isonate 240 et de Papi 2027 avec de la polyoxypropylènediamine (Jeffamine D2000) et on soumet le polymère à l'analyse thermique au moyen d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC). On prépare les échantillons en mélangeant un excès de polyisocyanate avec la polyamine,
15 puis en recueillant, lavant et séchant le précipité. La polycondensation se fait immédiatement lors du mélange de la polyamine avec le polyisocyanate. On lave la polyurée à l'eau et on la rince à l'acétone, puis on la sèche à l'étuve à vide pendant 24 heures à 90°C avant d'exécuter l'analyse
20 thermique différentielle. On analyse les échantillons sous azote à une vitesse de chauffage de 20°C par minute, puis on les refroidit à 10°C par minute et on les réchauffe à 20°C par minute. Les températures de transition vitreuse des polyurées lors du premier chauffage et de celui succédant
25 au refroidissement sont reprises au tableau VI. Toutes les polyurées se révèlent avoir deux températures de transition vitreuse, à savoir un premier segment Tg d'environ 15 à 30°C et un deuxième segment Tg à environ -55°C. On est porté à croire que le premier segment est associé à la liaison urée
30 et que le deuxième est associé au radical éther aliphatique dans le squelette de la polyurée.

La Tg inférieure de la première phase de polyurée souple dans les hybrides modifiés par une polyamine de l'invention est, croit-on, importante pour conférer de la
35 ténacité à la matrice de l'hybride. La Tg typique d'une résine hybride non modifiée traditionnelle s'échelonne

d'environ 40°C à environ 140°C. La deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide des hybrides modifiés de l'invention doit avoir une Tg qui est à peu près la même que celle des hybrides traditionnels et beaucoup supérieure
5 à celle de la première phase de polyurée souple.

TABLEAU VI
Température de transition vitreuse des polyurées.

Echantillon	6A	6B	6C
Isonate 143L		X	
10 Isonate 240	X		
Papi 2027			X
Jeffamine D2000	X	X	X
<u>Tg, °C</u>			
Premier chauffage	non décelé	-53,1/16,8	-53,2
15 Chauffage après refroidissement	-55,2/31,4	-52,8/19,3	-54,0/23,7

EXEMPLE 6.-

Effet du temps de gélification sur la morphologie d'un hybride modifié par une polyamine.

20 On mélange le Polyol 3 de l'exemple 4 avec du styrène monomère jusqu'à atteindre un NVM de 65%. On ajoute au polyol un ou plusieurs des catalyseurs/promoteurs suivants : N,N'-diéthylaniline (DEA), N,N'-diméthyl-p-toluidine (DMPT), dilaurate de dibutylétain (DABCO T-12,
25 Air Products, Inc.) et N,N-diméthylcyclohexylamine (Polycat 9, Air Products, Inc.) aux concentrations en pcp indiquées au tableau VII. Ensuite, on amène le polyol à l'équilibre à 23°C avant de le mélanger avec la polyoxypropylènediamine (Jeffamine D2000) à la même

température de façon que le rapport des poids équivalents soit de 90:10 (OH:NH). On laisse l'air se dégager pendant 10 minutes du polyol additionné de polyamine avant de mélanger ce dernier avec une quantité stoechiométrique de polyisocyanate amenée à l'équilibre à 23°C.

On détermine le temps de gélification en immergeant itérativement un bâtonnet dans un gobelet contenant à peu près 75 g de l'hybride modifié par la polyamine jusqu'à ce que le mélange file et se détache du bâtonnet. Le tableau VII montre que le temps de gélification de l'hybride modifié par la polyamine peut être ajusté d'environ 900 secondes à 20 secondes. On dépose une goutte de chaque hybride modifié par la polyamine entre une lame porte-objet et une lame couvre-objet de microscope. Dans chaque cas, on observe une morphologie à deux phases. On observe aussi que le temps de gélification et la dimension des domaines de polyurée sont en relation directe dans ce système en ce que la dimension des domaines diminue à mesure que le temps de gélification baisse.

TABLEAU VII

	Composition de côté A	7A	7B	7C	7D
5	Isonate 143L	100 éq.	100 éq.	100 éq.	100 éq.
	BPO-Lucidol 98	1,0 pcp	1,0 pcp	1,0 pcp	1,5 pcp
	Styrène	1,0 pcp	1,0 pcp	1,0 pcp	1,5 pcp
	Composition de côté B				
10	Polyol 3	90 éq.	90 éq.	90 éq.	90 éq.
	Jeffamine D2000	10 éq.	10 éq.	10 éq.	10 éq.
	DEA	0,2 pcp	0,2 pcp	0,2 pcp	-
	DMPT	-	-	-	0,5 pcp
	DABCO T-12	-	0,3 pcp	0,5 pcp	0,5 pcp
	Polycat 9	-	-	-	0,3 pcp
15	Styrène (NVM)	65%	65%	65%	65%
	Temps de gélification (secondes)	900	90	45	20

Note : le NMV est rapporté au poids de polyol insaturé et la quantité en pcp est rapportée au poids du polyol insaturé augmenté du poids du styrène.

Comme cet exemple l'illustre, le temps de gélification influence la dimension des domaines et peut être ajusté par le choix du catalyseur. Ceci peut être important pour la mise au point de systèmes à durcissement rapide. Si, aux petits temps de gélification, la dimension des domaines devient trop faible pour arriver aux propriétés de retrait limité souhaitables, l'addition d'isocyanates ou d'amines de fonctionnalités plus élevées peut être préférée.

EXEMPLE 7.-Effet de la fonctionnalité et du poids moléculaire de la polyamine sur la morphologie de l'hybride.

On mélange le Polyol 3 ayant un poids équivalent
5 d'hydroxyle de 480 à un NVM de 76% avec du styrène monomère
jusqu'à ce que le NVM soit de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA
au polyol. On ajoute quatre polyamines au polyol. Le
tableau VIII indique le rapport pondéral de la polyamine au
polyol. On prépare chaque polyol modifié par la polyamine
10 de façon que la polyamine forme à peu près 13% du poids de
l'hybride, comme illustré au tableau VIII. Les polyamines
sont des polyéthers de différents poids moléculaires et de
diverses fonctionnalités amine.

Les polyéthers amines comprennent trois
15 polyéthers différents ayant des poids moléculaires de
400 g/mole (Jeffamine D400), 2000 g/mole (Jeffamine D2000)
et de 4000 g/mole (Jeffamine D4000). Ces polyéthers amines
sont fabriqués et commercialisés par Texaco Chemical. La
Jeffamine D400 et la Jeffamine D4000 sont des
20 polypropylèneglycols à terminaison amine ayant une structure
semblable à celle de la Jeffamine D2000. La Jeffamine D400
comprend 4,4 méq/g d'amine totale dont environ 97% à la
position primaire. La Jeffamine D4000 comprend 0,45 méq/g
d'amine totale dont environ 97% à la position primaire. La
25 quatrième polyamine est la Jeffamine T3000 qui est un
polyéther triamine primaire d'un poids moléculaire d'à peu
près 3000. Elle comprend 0,94 méq/g d'amine totale dont 99%
à la position primaire.

Les polyols modifiés par une polyamine sont
30 d'aspect rougeâtre limpide, sauf le polyol avec la
Jeffamine D4000 qui est brun clair et opaque. Après avoir
laissé l'air se dégager pendant 10 minutes du polyol modifié
par la polyamine, on fait réagir celui-ci avec une quantité
stoechiométrique de polyisocyanate $[NCO:(OH+NH) = 1]$
35 contenant une pâte BPO/styrène comme décrit sous
"Préparation des résines hybrides". On coule ensuite

l'hybride et on mesure le retrait. Les résultats sont repris au tableau VIII.

Lorsqu'on mélange le polyol modifié par la polyamine trifonctionnelle avec le polyisocyanate, on constate une augmentation immédiate de la viscosité rendant le système trop visqueux pour être coulé. Quoique dans une mesure plus faible, une constatation semblable est faite sur le polyol additionné de Jeffamine D400, ce qui rend difficile de couler une plaque pour le retrait. A un poids comparable, la Jeffamine D400 a une concentration plus élevée en radicaux amine terminaux que la Jeffamine D2000 ou D4000. Ceci rend la Jeffamine D400 beaucoup plus réactive que les composés semblables de poids moléculaire plus élevé dans le système hybride.

En appliquant le mode opératoire de l'exemple 1, on observe une morphologie à deux phases sur chaque hybride modifié par une polyamine. Les hybrides avec la Jeffamine D2000 et la Jeffamine D4000 se révèlent contenir une phase dispersée sphérique, tandis que ceux contenant la Jeffamine D400 et la Jeffamine T3000 comprennent des domaines de forme irrégulière coextensifs ou de grandes dimensions. Sans déterminer le retrait sur tous les échantillons du système, cela démontre l'effet de la fonctionnalité de l'amine sur la morphologie de l'hybride, c'est-à-dire une morphologie à deux phases.

TABLEAU VIII

	8A	8B	8C	8D	8E
<u>Composition de côté B (g)</u>					
Polyol 3	156,2	171,71	173,67	171,71	204,81
Jeffamine D400	39,9	-	-	-	-
Jeffamine D2000	-	39,75	-	-	-
Jeffamine D4000	-	-	39,69	-	-
Jeffamine T3000	-	-	-	39,75	-
N,N'-diéthylaniline	0,37	0,4	0,41	0,4	0,47
Styrène	24,6	27,05	27,36	27,05	27,59
NCO:NH	2,6	10,0	19,2	10,0	-
NCO:OH	1,6	1,11	1,05	1,11	1,0
NCO:(OH+NH)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<u>Composition de côté A (g)</u>					
Isonate 143L	75,35	57,08	54,81	57,08	62,44
Peroxyde de benzoyle	1,83	2,01	2,03	2,01	2,35
Styrène	1,83	2,01	2,03	2,01	2,35
% en poids de polyamine dans l'hybride	13,2	13,2	13,2	13,2	0,0
Retrait linéaire tel que coulé (mm/m)	2,0	1,6	4,9	ND	8,5

Le présent exemple démontre l'importance de la fonctionnalité de la polyamine sur la morphologie de l'hybride modifié par une polyurée in situ. De surcroît, cet exemple démontre la facilité d'adapter la morphologie de l'hybride in situ. En modifiant le temps de gélification et la fonctionnalité, il est possible d'obtenir une phase de polyurée in situ qui est finement dispersée ou coextensive dans la phase hybride.

EXEMPLE 8.-

10 Propriétés physiques d'un système in situ offrant les avantages d'un retrait limité.

On mesure les propriétés physiques et thermiques d'hybrides à base de Polyol 3/Isonate 143L avec et sans différentes quantités de polyoxypropylènediamine (Jeffamine D2000). Les propriétés des hybrides et la nature des composants pour les préparer sont détaillées au tableau IX.

On prépare d'abord le côté A de l'hybride en mélangeant le peroxyde de benzoyle (Lucidol 98) repris au tableau IX avec une quantité égale de styrène monomère. On ajoute l'Isonate 143L à la pâte.

On prépare le côté B de l'hybride en ajoutant le styrène restant indiqué au tableau IX et la N,N'-diéthylaniline (DEA) au Polyol 3 ayant un poids équivalent de 499 à un NVM de 74,2%. On incorpore différentes quantités de polyoxypropylènediamine de l'exemple 1 à la solution polyol/styrène pour arriver à des concentrations en polyamine de 0 à environ 13%, sur base du poids total de l'hybride. Après incorporation de la polyamine au polyol, on laisse l'air se dégager pendant 10 minutes de la solution limpide avant de mélanger celle-ci avec une quantité stoechiométrique de polyisocyanate $[NCO:(OH+NH) = 1]$. On prépare au total 450 g de l'hybride modifié par la polyamine.

35 Lors de la formation du mélange, l'hybride modifié par la polyamine devient brun clair, laiteux et

opaque. L'hybride témoin exempt de polyamine reste limpide pendant l'opération de mélange. En suivant le mode opératoire de l'exemple 1, on dépose une goutte de chaque système hybride sur une lame porte-objet qu'on examine à 200X. On observe une morphologie à deux phases dans chaque système hybride modifié par une polyamine, mais une seule phase avec l'hybride témoin.

On coule la solution de l'hybride (à peu près 450 g) entre deux plaques de verre séparées par une feuille intercalaire en caoutchouc de 3,16 mm (0,125 pouce). Pour empêcher les fuites sur le contour de la feuille intercalaire, on dispose des pinces crocodiles pour presser les plaques de verre l'une sur l'autre. On enduit les plaques de verre d'un agent de démoulage pour la facilité du retrait de la pièce. On fait durcir la résine hybride à environ 23°C pendant environ 16 heures, puis on la soumet au postdurcissement pendant 2 heures à 105°C. L'échantillon hybride est limpide, non poisseux et rigide. On obtient des pièces non poisseuses semblables avec les systèmes hybrides modifiés par une polyamine. Les pièces coulées faites de l'hybride modifié par une polyamine sont brun clair et opaques. Après recuit, on laisse reposer les échantillons et on les soumet aux essais ASTM pour les propriétés de traction (ASTM D638), les propriétés de flexion (ASTM D790), la température de fléchissement sous charge (HDT) (ASTM D648) et la résistance au choc Izod sans entaille (ASTM D256).

On détermine la température de transition vitreuse (T_g) des pièces recuites à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC) et d'un analyseur mécanique dynamique (DMA). A cet effet, on chauffe les échantillons d'environ 0°C jusqu'à environ 250°C à 20°C par minute, puis on les refroidit rapidement à peu près jusqu'à la température ambiante et on les réchauffe jusqu'à environ 20°C. Les T_g des hybrides modifiés par une polyamine sont toutes d'à peu près 85°C $\pm$ 3°C, tandis que l'hybride témoin

(échantillon 9A) a une Tg d'environ 105°C. Le tableau IX mentionne aussi la Tg au premier cycle de chauffage. On essaie les échantillons pour l'analyse mécanique dynamique à une fréquence fixe de 1 Hz depuis -150°C jusqu'à 250°C à une allure de chauffage de 5°C par minute. On détermine les Tg par extrapolation à l'origine du changement subit du module de gain de flexion (E') et d'après le maximum de crête du module de perte de flexion (E''). Les Tg déterminées avec E'' sont d'environ 100°C à 105°C pour les hybrides modifiés par la polyamine, tandis que la Tg de l'hybride témoin est de 104°C. On observe une deuxième Tg à environ -15°C avec l'hybride modifié par la polyamine contenant à peu près 13% en poids de polyoxypropylènediamine (échantillon 9E). Tous les échantillons ont une deuxième transition entre environ -60°C et -80°C, qui peut être une transition bêta. La transition bêta peut dissimuler la Tg de la phase contenant la polyurée. Les températures de fléchissement sous charge des échantillons avec polyamine sont semblables aussi à celles de l'hybride témoin, comme l'indique le tableau IX.

Le tableau IX présente aussi les propriétés physiques des hybrides modifiés par une polyamine et de l'hybride témoin. L'augmentation du pourcentage pondéral de polyoxypropylènediamine améliore la ténacité du système hybride, comme le montre l'allongement en traction, l'énergie de traction et la résistance au choc Izod sans entaille. Par exemple, l'allongement à la rupture en traction augmente d'environ 2,4% jusqu'à 11,1%, tandis que la résistance au choc Izod sans entaille augmente d'environ 84,36 jusqu'à 188,1 cm.kg (6,1 à 13,6 pied.livre). De surcroît, l'aire sous la courbe contrainte/déformation en traction s'accroît sensiblement d'environ 31,8 à environ 120,3 cm.kg (2,3 à 8,7 pied.livre). L'aire de traction est un bon procédé pour mesurer quantitativement la ténacité d'un polymère aux faibles allures de déformation. Une augmentation significative de la ténacité a lieu lorsque

l'hybride est modifié par la polyamine, mais les propriétés thermiques ne sont que modestement affaiblies, ce qui confère à cet hybride un nouvel équilibre de ténacité et de propriétés thermiques.

- 5 On enrobe une pièce coulée (9E) dans de la résine époxyde, on la polit et on l'observe au microscope à 200X. On observe des domaines finement dispersés ayant des granulométries de submicrométrie à environ 10 μm . Pour une meilleure tenue au choc, il est préférable que les
- 10 compositions à mouler de l'invention comprennent une phase dispersée de polyurée souple ayant une granulométrie inférieure à 25 μm et plus avantageusement inférieure à 10 μm . L'hybride témoin (9A) est homogène sans indice d'existence d'une deuxième phase.

TABEAU IX
Propriétés de résines hybrides modifiées par une polyamine contenant
du Polyol 3 modifié par une polyoxypropylèneamine.

<u>Compositions (g)</u>	9A	9B	9C	9D	9E
Polyol 3	311,85	290,62	277,37	264,78	264,43
Isonate 143L	89,73	86,22	84,02	81,93	84,55
Jeffamine D2000	0,0	18,01	29,26	39,94	58,88
BPO	3,56	3,59	3,62	3,64	3,92
DEA	0,72	0,72	0,72	0,73	0,78
Styrène	42,15	50,83	55,02	58,99	37,423
Polyamine dans l'hybride	0,0%	4,0%	6,5%	8,9%	13,1%
<u>Propriétés physiques</u>					
Résistance à la traction MPA (PSI)					
Rupture	64,93 (9,417)	70,23 (10,186)	59,97 (8,697)	53,06 (7,695)	44,13 (6,400)
Déformation	néant	néant	néant	53,24 (7,721)	43,34 (6,286)

TABLEAU IX : SUITE

	9A	9B	9C	9D	9E
Allongement en traction (%) Rupture Déformation Energie de rupture cm.kg (pied.livre) Résistance à la flexion MPA (livre par pouce carré) Module de flexion MPA (livre par pouce carré) Module sécant MPA (livre par pouce carré) Résistance au choc Izod sans entaille cm.kg/cm (pied.livre/pouce)	2,37 néant 31,8 (2,3) 141,23 (20,483) 3872,34 (561,616) 3875,07 (562,012) 33,4 (6,14)	3,49 néant 55,3 (4,0) 134,07 (19,445) 3354,51 (486,514) 3356,40 (486,787) 28,7 (5,28)	4,27 néant 52,6 (3,8) 114,89 (16,663) 2961,09 (429,454) 2961,73 (429,547) 46,7 (8,58)	8,50 5,7 114,8 (8,3) 100,00 (14,504) 2556,99 (370,847) 2552,20 (370,152) 48,1 (8,84)	11,10 5,2 120,3 (8,7) 86,50 (12,545) 2087,28 (302,723) 2084,08 (302,259) 73,8 (13,56)
Propriétés thermiques (°C) Température de fléchissement sous charge à 1821 kPa (264 livres par pouce carré) (°C) Tg, °C DSC - premier chauffage DSC - après refroidissement DMA - E' DMA - E'' Transition bêta (°C)	96,0 101,0 105,0 76,1 103,6 -61,4	93,0 81,4 83,6 68,4 101,1 -74,1	96,0 62,0 86,0 83,0 104,2 -78,2	97,0 87,2 86,0 80,4 101,8 -72,2	84,0 77,5 84,8 -25/74,5 -14/100 -67,2

EXEMPLE 9.-Propriétés de retrait limité d'hybrides comprenant un polyol contenant de la polyurée.

On dilue du Polyol 3 ayant un poids équivalent
5 d'hydroxyle de 508 à un NVM de 74,4% avec du styrène monomère jusqu'à atteindre un NVM de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA au polyol. Ensuite, on mélange le polyol avec un polyéther à radicaux urée terminaux (Jeffamine BuD-2000 de
10 Texaco Chemical). Le polyéther Jeffamine BuD-2000 est un liquide à la température ambiante et est semblable à la Jeffamine D2000 de l'exemple 1, sauf que les radicaux terminaux sont des radicaux urée au lieu d'amine. La Jeffamine BuD-2000 s'obtient en faisant réagir la Jeffamine D2000 avec deux moles d'urée. Ce produit a une teneur en
15 azote de 2,6% et une viscosité à 23°C d'à peu près 22 000 centipoises. Le poids moléculaire est d'environ 2000 g/mole, le poids équivalent d'urée est d'environ 1000.

On prépare deux polyols modifiés par de la polyurée présentant un rapport entre équivalents radicaux
20 OH:radicaux urée de 95:5 (10A) et 90:10 (10B). Les polyols modifiés par de la polyurée sont blanc opaque, ce qui indique que le polyol et la polyurée ne sont pas solubles. Après avoir laissé l'air se dégager pendant 10 minutes des polyols contenant de la polyurée, on mélange ces derniers
25 avec une quantité stoechiométrique d'Isonate 143L contenant 1 pcp de BPO en solution dans une quantité égale de styrène monomère. La stoechiométrie est basée sur les radicaux urée et hydroxyle primaires terminaux. La constitution est détaillée au tableau X. Les retraits des pièces coulées
30 opaques, après 24 heures de durcissement à la température ambiante, sont de 1,8 (10A) et 2,0 (10B) mm/m, tandis que leurs duretés Shore D sont de 79 et 78 respectivement. Après un postdurcissement à 105°C pendant 2 heures, les retraits et duretés sont de 5,8/83 et 4,9/79 respectivement.
35 L'hybride témoin (10C) ne contenant pas de polyurée ajoutée au polyol a un retrait après 24 heures de durcissement à

température ambiante de 11,7 mm/m. Le témoin coulé est limpide. Le retrait ne se modifie pas après un postdurcissement de 2 heures à 105°C.

On observe une goutte de chaque hybride contenant
5 un polyol modifié par de la polyurée au microscope au moyen
duquel on observe deux phases. On détermine les Tg des
échantillons par DMA, comme décrit dans l'exemple 8. On
observe deux Tg avec l'hybride modifié par une polyurée, à
savoir une première Tg à environ -50°C, qui correspond à la
10 phase de polyurée dispersée, et une deuxième Tg d'environ
90°C qui correspond à la phase hybride de polyester-
polyuréthane. Le témoin a une seule Tg à environ 88°C. Les
temps de gélification des échantillons 10A et 10B sont
d'environ 6 et 8 minutes respectivement, tandis que le temps
15 de gélification du témoin est de 24 minutes. L'élévation de
température après les deux premières minutes de mélange de
l'Isonate 143L avec le polyol modifié par la polyurée est
d'environ 8°C (10A) et de 15°C (10B) tandis que le témoin
ne s'échauffe que d'environ 0,6°C.

20 Pour déterminer la stabilité du polyol modifié
par de la polyurée, on mesure la viscosité Brookfield avant
et après deux mois de vieillissement à 23°C. On prépare le
polyol modifié par de la polyurée comme décrit ci-dessus,
mais en mélangeant 329,54 g de Polyol 3 avec 72,09 g de
25 Jeffamine BuD-2000. On ajoute un supplément de 47,66 g de
styrène monomère au système pour arriver à un NVM de 65% sur
la base du poids du polyol/styrène. On ajoute 0,90 g de DEA
au mélange. On mesure la viscosité Brookfield à 25°C à
20 tours par minute. La viscosité Brookfield au temps
30 T=0 jours est de 2800 centipoises et est de 2640 centipoises
au temps T=63 jours.

TABLEAU X

Propriétés d'une résine hybride modifiée par de la
polyurée contenant du Polyol 3 modifié par un polyéther
à radicaux urée terminaux.

		10A	10B	(Témoin) 10C
5	<u>Compositions (g)</u>			
	Polyol 3	191,88	177,39	208,2
	Isonate 143L	57,1	55,72	58,86
	Jeffamine BuD-2000	20,64	38,8	0,0
	BPO	2,2	2,03	2,37
10	DEA	0,44	0,41	0,48
	Styrène	27,75	25,65	30,1
	Polyamine dans l'hybride	6,9%	12,9%	0,0%
15	Retrait linéaire (mm/m)			
	Durci TA	1,8	2,0	11,7
	TA + 2h à 105°C	5,8	4,9	11,1
20	Dureté Shore D			
	Durci TA*	79,0	78,0	82,0
	RT + 2h à 105°C	83,0	80,0	85,0
	Temps de gélification** (minutes)	8,0	6,0	24,0
25	Profil exothermique (°C)			
	Température initiale	21,8	21,4	21,4
	Température à 2 minutes	29,7	36,4	22,0
	Elévation de température	7,9	15,0	0,6
30	Tg °C par DMA-E'	90,7/-59,6	87,6/-50,2	88,2

* TA = température ambiante (environ 23°C)

** On prépare un échantillon ne contenant que 75 g du système. On prend la formule ci-dessus et on multiplie par
35 0,25 pour arriver à 75 g de système.

EXEMPLE 10.-

Propriétés de retrait limité de résines hybrides contenant un polyol modifié par un polyéther à base d'amine primaire/secondaire.

5 On dilue du Polyol 3 ayant un poids équivalent d'hydroxyle de 508 à un NVM de 74,4% avec du styrène monomère jusqu'à arriver à un NVM de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA au polyol. Ensuite, on mélange le polyol avec le dérivé bis-hydroxypropylique de la Jeffamine D2000. La
10 polyamine contient des amines primaires et secondaires et un certain nombre de radicaux hydroxyle terminaux. La teneur totale en amine est de 0,963 méq/g, dont 31,7% pour les amines secondaires. Le produit a une viscosité à 25°C de 444 centipoises et un poids équivalent d'amine de 1038.

15 Les poids utilisés pour préparer le polyol modifié par la polyamine sont les suivants : 176,53 g de Polyol 3, 40,08 g de la polyamine, 23,51 g de styrène monomère et 0,40 g de DEA. Après avoir mélangé la polyamine avec le polyol, on laisse l'air se dégager pendant
20 10 minutes de la solution dans le polyol avant de mélanger cette dernière avec une quantité stoechiométrique d'Isonate 143L (55,44 g) contenant 1 pcp de BPO en solution dans une quantité égale de styrène monomère. Le rapport NCO:NH est de 10:1 et le rapport NCO:OH est de 1,1:1,0,
25 tandis que le rapport NCO:(OH+NH) est de 1. Le polyol modifié par la polyamine est limpide lors de l'incorporation, mais devient opaque par mélange avec l'Isonate 143L. On identifie la morphologie comme comprenant deux phases en appliquant le mode opératoire de l'exemple 1.

30 On prépare au total 300 g du système et on détermine le retrait. Le retrait de la pièce coulée opaque après 24 heures de durcissement à la température ambiante est de 7,5 mm/m et sa dureté Shore D est de 78. Il convient d'observer que le retrait est inférieur d'environ 35% à
35 celui du témoin décrit au tableau X (10C).

EXEMPLE 11.-Propriétés de retrait limité de résines hybrides contenant des polyamines à base de polytétrahydrofuranne.

On dilue du Polyol 3 ayant un poids équivalent
5 d'hydroxyle de 508 à un NVM de 74,4% avec du styrène monomère jusqu'à atteindre un NVM de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA au polyol. Ensuite, on mélange le polyol avec du bis-(3-aminopropyl)-polytétrahydrofuranne (BAP-PTHF) fabriqué par BASF. Le BAP-PTHF est une cire à la température
10 ambiante. On le chauffe à environ 80°C avant de le mélanger avec le polyol. La polyamine contient des radicaux amine primaires terminaux et a un poids équivalent d'amine d'environ 1050.

Les poids utilisés pour préparer le polyol
15 modifié par la polyamine sont les suivants : 176,25 g de Polyol 3, 40,48 g de la polyamine, 23,47 g de styrène monomère et 0,40 g de DEA. Après avoir mélangé la polyamine avec le polyol, on laisse l'air se dégager pendant 10 minutes de la solution dans le polyol avant de mélanger
20 celle-ci avec une quantité stoechiométrique d'Isonate 143L (55,36 g) contenant 1 pcp de BPO en solution dans une quantité égale de styrène monomère. Le rapport NCO:NH est de 10:1 et le rapport NCO:OH est de 1,1:1,0, tandis que le rapport stoechiométrique NCO:(NH+OH) est de 1.

25 On observe une morphologie à deux phases en suivant le mode opératoire de l'exemple 1. On prépare au total 300 g du système dont on détermine le retrait. Le retrait de la pièce coulée opaque après 24 heures de durcissement à la température ambiante est de 5,3 mm/m et
30 sa dureté Shore D est de 78. Il convient d'observer que le retrait est inférieur d'environ 54% à celui de l'échantillon témoin du tableau X (10C).

Le temps de gélification de l'hybride modifié par la polyamine est de 9 minutes. L'élévation de température
35 après les 30 premières secondes de mélange de l'Isonate 143L avec le polyol modifié par la polyamine est d'environ 5,5°C.

EXEMPLE 12.-

Résines hybrides contenant des polyols modifiés par des copolymères butadiène-acrylonitrile à radicaux amine terminaux.

5 On dilue du Polyol 3 ayant un poids équivalent d'hydroxyle de 508 à un NVM de 74,4% avec du styrène monomère jusqu'à atteindre un NVM de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA au polyol. On mélange le polyol ensuite avec un copolymère butadiène-acrylonitrile à radicaux amine terminaux ayant un poids équivalent d'amine de 965. La polyamine est vendue par BF Goodrich sous le nom commercial Hycar 1300X16. La Hycar 1300X16 est une polyamine insaturée comprenant des radicaux amine secondaires terminaux. La Hycar 1300X16 a une viscosité Brookfield à 27°C de 200 000 centipoises et une teneur en acrylonitrile de 16%.

10 Les poids utilisés pour préparer le polyol modifié par la polyamine sont les suivants : 178,20 g de Polyol 3, 37,61 g de la polyamine, 23,73 g de styrène monomère et 0,41 g de DEA. Après avoir mélangé la polyamine avec le polyol, on laisse l'air se dégager pendant 10 minutes de la solution dans le polyol avant de mélanger celle-ci avec de l'Isonate 143L (55,97 g) contenant 1,0 pcp de BPO en solution dans un poids égal au styrène monomère. Le rapport NCO:NH est de 10:1 et le rapport NCO:OH est de 1,1:1,0, tandis que le rapport NCO:(OH+NH) est de 1. Le polyol modifié par l'amine passe du limpide à l'opaque lors de l'addition de l'Isonate 143L. On observe une morphologie à deux phases en appliquant le mode opératoire de l'exemple 1.

20 On ne procède à aucune mesure de retrait sur le système en raison de l'élévation rapide de viscosité lorsque le polyol modifié par la polyamine est mélangé avec le polyisocyanate. L'impossibilité de mesurer le retrait n'est pas un inconvénient du système hybride, mais bien de la technique appliquée pour mesurer le retrait. Les temps de gélification brefs sont un avantage pour le moulage,

spécialement pour le moulage par compression ou le moulage de liquide, qui conduisent à des temps de cycle plus courts.

EXEMPLE 13.-

Polyamine d'allongement de la chaîne.

5 L'utilisation d'amines aliphatiques ou aromatiques pour l'allongement de la chaîne permet de réduire davantage le temps de gélification et d'augmenter la formation de polyurée in situ dans le milieu de réaction polyol/polyisocyanate. On prépare un polyol modifié par de
10 la polyamine en mélangeant 1 g de 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine avec 41,9 g de Polyol 3. On ajoute 6,77 g de styrène monomère et 0,2 pcp de DEA à ce polyol. On ajoute 9,94 g de Jeffamine D2000 de l'exemple 1 à ce polyol additionné de polyamine pour obtenir une solution limpide. On chasse l'air
15 pendant 10 minutes du polyol additionné de polyamine contenant deux diamines aliphatiques, puis on mélange le polyol avec 14,27 g d'Isonate 143L contenant 1,0 pcp de peroxyde de benzoyle en solution dans une quantité égale de styrène monomère. On détermine le temps de gélification,
20 l'élévation de température et la morphologie du produit de réaction. Le temps de gélification est de 8 minutes et l'élévation de la température initiale, après 30 secondes de mélange du polyisocyanate avec le polyol modifié par la polyamine, est de 13,7°C. L'hybride présente une morphologie
25 à deux phases. On observe une morphologie à deux phases semblable lorsque la diamine aliphatique d'allongement en chaîne est remplacée par une amine aromatique telle que la diéthyltoluènediamine.

EXEMPLE 14.-

30 Influence du poids équivalent d'amine sur la morphologie à deux phases.

On dilue le Polyol 3 avec du styrène monomère jusqu'à atteindre un NVM de 65%. On ajoute 0,2 pcp de DEA à la solution polyol/styrène. On incorpore différentes
35 quantités de Jeffamine D2000 et de Jeffamine D400 pour arriver à des poids équivalents d'amine de 400, 500 et

600 g/équivalent d'amine. On incorpore ces mélanges de polyamine au polyol pour arriver à un rapport entre équivalents NCO:NH constant de 90:10. Ensuite, on chasse l'air pendant 10 minutes des polyols modifiés par de la polyamine et on mélange les polyols avec une quantité stoechiométrique de polyisocyanate contenant 1 pcp de peroxyde de benzoyle en solution dans une quantité égale de styrène monomère. Le rapport NCO:NH est de 10:1 et le rapport NCO:OH est de 1,1:1,0, tandis que le rapport NCO:(OH+NH) est de 1 pour tous les échantillons. Tous les polyols modifiés par de la polyamine sont limpides.

Après avoir mélangé le polyisocyanate avec le polyol modifié par la polyamine, on détermine le temps de gélification, l'élévation de température initiale et la morphologie. Le temps de gélification et l'élévation de température du mélange de réaction sont indiqués au tableau XI. Les échantillons 11C, 11D et 11E présentent une morphologie à deux phases au grossissement 200X. La morphologie de l'échantillon 11B est difficile à déterminer à 200X bien que la solution de l'hybride soit faiblement opaque. L'échantillon 11A est limpide et une seule phase est observée à 200X.

Les résultats ci-dessus montrent que la concentration de la polyamine dans le polyol doit être suffisante pour conduire à une morphologie à deux phases après la réaction avec le polyisocyanate. La concentration critique en polyamine varie avec le temps de gélification du système, la fonctionnalité de l'amine, le poids équivalent de la polyamine et la fonctionnalité du polyisocyanate.

TABLEAU XI
Morphologie d'hybrides contenant de la polyoxypropylènediamine.

Compositions (g)	11A	11B	11C	11D	11E
Polyol 3	48,02	46,63	45,97	45,33	42,93
Isonate 143L	15,96	15,5	15,28	15,07	14,27
Jeffamine D2000	0,0	1,08	3,0	3,15	9,94
Jeffamine D400	2,22	3,24	3,33	3,15	0,0
BPO	0,56	0,55	0,54	0,53	0,5
DEA	0,11	0,11	0,11	0,11	0,1
Styrène	8,13	7,9	7,78	7,67	7,26
PEA moyen* (g/éq)	200	400	500	600	1000
Rapport entre équivalents (OH:NH)	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10
Polyamine dans l'hybride	3,0%	5,8%	7,1%	8,4%	13,3%
Morphologie à 200X	phase unique	phase unique	deux phases	deux phases	deux phases
Solution de l'hybride	limpide	légèrement opaque	légèrement opaque	opaque	opaque
Temps de gélification (minutes)	11	7	7	7	12
Profil exothermique (°C)					
Température initiale	23,2	24,6	24,8	25,2	22,7
Température à 2 minutes	30,4	36,0	37,5	37,2	30,4
Élévation de température	7,2	11,4	12,7	12,0	7,7

* Le poids équivalent d'amine est calculé en multipliant la fraction pondérale de Jeffamine D400 et de Jeffamine D2000 par le poids équivalent du D400 (poids équivalent d'amine 200) et de D2000 (poids équivalent d'amine 1000).

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition à mouler de polyester-polyuréthane comprenant une première phase de polyurée
5 souple dans une deuxième de polyester-polyuréthane plus rigide formée par réaction :

- d'une composition de côté A comprenant un isocyanate polyfonctionnel et un catalyseur de polymérisation par radicaux libres, et

10 - d'une composition de côté B comprenant un mélange (i) d'une solution dans un monomère éthyléniquement insaturé contenant à l'état dissous environ 40 à 90% en poids d'un polyester polyol insaturé sensiblement exempt d'eau comprenant au moins une partie alcène-dicarboxylique et
15 ayant un indice d'acide de moins de 5, et

(ii) d'un composé azoté polyfonctionnel comprenant au moins un atome d'hydrogène actif sur chacun d'au moins deux atomes d'azote dans chaque molécule qui, après réaction avec la composition de côté A, a un poids moléculaire suffisant pour
20 former la première phase de polyurée souple,

caractérisée en ce que le rapport des radicaux NCO actifs de l'isocyanate aux radicaux NH du composé azoté se situe entre environ 3:1 et environ 100:1 et le rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux OH actifs du polyester polyol se situe entre environ 0,5:1 et environ 6:1, de façon
25 que l'indice stoechiométrique $NCO:(NH+OH)$ se situe entre environ 0,5 et environ 2,0.

2.- Composition à mouler suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la composition
30 comprend environ 10 à 30% en poids d'isocyanate, environ 35 à 85% en poids de polyester polyol dans la solution dans le monomère et environ 5 à 35% en poids de composé azoté.

3.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la
35 solution dans le monomère éthyléniquement insaturé comprend du styrène, et le polyester polyol comprend un produit de

réaction d'au moins un acide ou anhydride di- ou polycarboxylique saturé ou d'un acide ou anhydride di- ou polycarboxylique insaturé avec un alcool polyhydroxylé ou un glycol.

5 4.- Composition à mouler suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'acide ou anhydride di- ou polycarboxylique saturé comprend de l'acide isophtalique, l'acide ou anhydride di- ou polycarboxylique insaturé comprend de l'anhydride maléique et l'alcool
10 polyhydroxylé ou le glycol est choisi dans la classe formée par le diéthylèneglycol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol et leurs mélanges.

5.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la
15 solution dans le monomère éthyléniquement insaturé comprend du styrène, et le polyester polyol comprend un produit de réaction d'un acide ou anhydride di- ou polycarboxylique insaturé avec un alcool polyhydroxylé ou un glycol.

6.- Composition à mouler suivant l'une quelconque
20 des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé azoté comprend un polyoxyalcoylène comprenant deux ou plusieurs radicaux amino terminaux.

7.- Composition à mouler suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le polyoxyalcoylène
25 a un poids moléculaire entre environ 1000 et environ 4000.

8.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisée en ce que le polyoxyalcoylène est choisi dans la classe formée par la polyoxypropylènediamine, un polyoxypropylène terminé par de
30 l'urée, du poly(di-p-aminobenzoate de tétraméthylèneoxyde) et du bis-(3-aminopropyl)-polytétrahydrofuranne, outre leurs mélanges.

9.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé
35 azoté comprend un polyorganosiloxane comprenant deux ou plusieurs radicaux amino terminaux.

10.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé azoté comprend un copolymère diène conjugué-acrylonitrile comprenant deux ou plusieurs radicaux amino terminaux.

11.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé azoté comprend aussi une amine d'allongement de chaîne.

12.- Composition à mouler suivant la revendication 11, caractérisée en ce que l'amine d'allongement de chaîne comprend de la diéthyltoluènediamine.

13.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le côté B comprend aussi un catalyseur pour les uréthannes.

14.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend aussi un agent de renforcement fibreux, une charge ou un mélange de ceux-ci.

15.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport de NCO à NH se situe entre environ 10:1 et environ 20:1, le rapport de NCO à OH se situe entre environ 0,8:1 et environ 1,5:1, de façon que l'indice stoechiométrique $\text{NCO}:(\text{NH}+\text{OH})$ se situe entre environ 0,8 et environ 1,2.

16.- Composition à mouler suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première phase de polyurée souple a une température de transition vitreuse inférieure à celle de la deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide.

17.- Composition à mouler suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la première phase de polyurée souple a une température de transition vitreuse

inférieure à 0°C.

18.- Composition à mouler suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la première phase de polyurée souple est dispersée dans la deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide et la phase de polyurée
5 comprend des particules de moins d'environ 25 μ m.

19.- Procédé pour préparer une composition à mouler de polyester-polyuréthane comprenant une première phase de polyurée souple dans une deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide, qui comprend la
10 réaction :

- d'une composition de côté A comprenant un isocyanate polyfonctionnel et un catalyseur de polymérisation par radicaux libres, et
15

- d'une composition de côté B comprenant un mélange (i) d'une solution dans un monomère éthyléniquement insaturé contenant à l'état dissous environ 40 à 90% en poids d'un polyester polyol insaturé sensiblement exempt d'eau comprenant au moins une partie alcène-dicarboxylique et
20 ayant un indice d'acide de moins de 5, et

(ii) d'un composé azoté polyfonctionnel comprenant au moins un atome d'hydrogène actif sur chacun d'au moins deux atomes d'azote dans chaque molécule qui, après réaction avec la composition de côté A, a un poids moléculaire suffisant pour
25 former la première phase de polyurée souple,

caractérisé en ce que le rapport des radicaux NCO actifs de l'isocyanate aux radicaux NH du composé azoté se situe entre environ 3:1 et environ 100:1 et le rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux OH actifs du polyester polyol se situe entre environ 0,5:1 et environ 6:1, de façon
30 que l'indice stoechiométrique NCO:(NH+OH) se situe entre environ 0,5 et environ 2,0.

20.- Composition à mouler de résine hybride de polyester-polyuréthane comprenant :

35 - une composition de côté A comprenant un isocyanate polyfonctionnel et un catalyseur de polymérisation par

radicaux libres, et

- une composition de côté B comprenant un mélange
 - (i) d'une solution dans un monomère éthyléniquement insaturé contenant à l'état dissous environ 40 à 90% en poids d'un polyester polyol insaturé sensiblement exempt d'eau
 - 5 comprenant au moins une partie alcène-dicarboxylique et ayant un indice d'acide de moins de 5, et
 - (ii) d'un composé azoté polyfonctionnel comprenant au moins un atome d'hydrogène actif sur chacun d'au moins deux atomes
 - 10 d'azote dans chaque molécule qui, après réaction avec la composition de côté A, a un poids moléculaire suffisant pour former une première phase de polyurée souple,
- caractérisée en ce que, lorsque les compositions de côté A et de côté B sont mises à réagir puis durcir, il
- 15 se forme une composition à mouler comprenant la première phase de polyurée souple dans une deuxième phase de polyester-polyuréthane plus rigide et où le rapport des radicaux NCO actifs de l'isocyanate aux radicaux NH du composé azoté se situe entre environ 3:1 et environ 100:1
- 20 et le rapport des radicaux NCO actifs aux radicaux OH actifs du polyester polyol se situe entre environ 0,5:1 et environ 6:1, de façon que l'indice stoechiométrique $\text{NCO}:(\text{NH}+\text{OH})$ se situe entre environ 0,5 et environ 2,0.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9100804
BO 3134

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	US-A-4 880 872 (A. K. THOMAS) * revendications 1-5 * * colonne 2, ligne 3 - ligne 27 * * colonne 3, ligne 17 - colonne 4, ligne 47 * * colonne 5, ligne 50 - colonne 7, ligne 33 * * colonne 9, ligne 51 - ligne 57 * ----	1-8, 11-20	C08G18/68 C08G18/63 C08G18/50 C08G18/61 C08G18/69
A	US-A-4 584 325 (S. B. SMITH) * revendications 1-6, 12, 16-25, 27 * * colonne 7, ligne 49 - colonne 8, ligne 41 * ----	1	
A	EP-A-0 343 764 (GENCORP INC.) * revendications 1-3 * * page 2, ligne 44 - ligne 54 * * page 4, ligne 15 - page 6, ligne 33 * ----	1	
A	EP-A-0 308 745 (BASF) * revendications 1-6, 8, 13, 15 * * page 4, ligne 40 - page 5, ligne 20 * * page 11, ligne 27 - ligne 45 * * page 12, ligne 3 - ligne 13 * * page 13, ligne 18 - ligne 31 * * page 15, ligne 50 - ligne 57 * ----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 028 470 (ICI AMERICAS) * revendications 1, 2, 5-10 * * page 13, alinéa 2 - page 14, alinéa 4 * * page 16, alinéa 1 - page 17, alinéa 3 * -----	1	C08G C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE 20 MARS 1992		VAN PUymbroeck M. A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9100804
BO 3134

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20/03/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4880872	14-11-89	Aucun	
US-A-4584325	22-04-86	AU-B- 593811	22-02-90
		AU-A- 5772986	18-11-86
		CA-A- 1247785	27-12-88
		EP-A- 0221135	13-05-87
		JP-T- 63500181	21-01-88
		WO-A- 8606388	06-11-86
EP-A-0343764	29-11-89	US-A- 4868231	19-09-89
		JP-A- 2028245	30-01-90
EP-A-0308745	29-03-89	DE-A- 3731067	06-04-89
		AU-A- 2227888	16-03-89
		JP-A- 1101322	19-04-89
		US-A- 5047455	10-09-91
EP-A-0028470	13-05-81	US-A- 4296020	20-10-81
		AT-T- 11420	15-02-85
		JP-C- 1345655	29-10-86
		JP-A- 56074111	19-06-81
		JP-B- 61011242	02-04-86