

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 14292

(54) Compositions de résine époxy chargées, durcissables par exposition à la chaleur et aux rayons UV.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 G 59/68; C 08 K 3/00; C 09 D 3/58, 5/34.

(22) Date de dépôt..... 27 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 29 juin 1979, n° 53.259.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

(71) Déposant : GENERAL ELECTRIC CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Charles Donald Dudgeon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,
42, av. Montaigne, 75008 Paris. .

La présente invention concerne des compositions de résine époxy chargées avec des minéraux durcissables par exposition à la chaleur et aux rayons ultra-violet. Elle concerne plus particulièrement des mastics comprenant des prépolymères époxydiques
5 chargés avec des charges minérales et catalysés par une combinaison de sels complexes de sulfonium et d'iodonium et co-catalysés par du cuivre.

On a décrit des compositions de résine époxy contenant des polybutadiènes à terminaisons bromure d'allyle, mélangés avec
10 des agents de réticulation polyamides à terminaisons amines juste avant leur application, comme produits de remplacement de métaux fondus utilisés comme soudures pour carrosseries automobiles dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3.842.023. Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3.412.046
15 indique que l'on peut utiliser des sels d'arylsulfonium d'anions simples en remplacement d'amines tertiaires utilisés comme catalyseurs dans des systèmes de résines époxy durcies par des anhydrides. Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3.794.576 montre que des compositions de résine époxy catalysées comprenant des prépolymères époxydiques et un sel aromatique de diazonium d'un halogénure complexe, sont utiles pour des applications de revêtement ou apparentées à température ambiante ou au voisinage de celle-ci. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'effectuer le mélange immédiatement avant l'emploi. Le durcissement est induit par chauffage ou de préférence par irradiation, par exemple avec de la lumière ultra-violette (UV). Ces matériaux à base de résines époxy sont également durcissables par combinaison avec des sels aromatiques de sulfonium d'halogénures complexes sensibles aux rayonnements, comme dans le
20 brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4.058.401, ou avec des sels aromatiques d'iodonium d'halogénures complexes sensibles aux rayonnements, comme dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4.026.705. Voir également le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4.090.936. On a également indiqué que des agents
25 réducteurs comme des sels de cuivre, d'étain, de cobalt, etc, et certains acides augmentaient la vitesse de durcissement de compositions de résines époxy en combinaison avec des sels aromatiques d'onium, comme dans la demande de brevet français

n° 78 35426 et la demande de brevet des Etats Unis d'Amérique n° 940 564. On peut assouplir ces compositions avec des polymères, comme des polyéthers polyols ou des polyesters polyols ou avec des éthers glycidyliques d'alcools, et les charger avec
5 de la silice, du talc, de l'argile, des fibres de verre, de l'alumine hydratée, etc, et les appliquer sur des substrats, de métal, de caoutchouc, etc, à des fins de décoration, de protection, d'isolation, de scellement, etc.

Les systèmes de résine époxy durcissables par les UV présentent toutefois l'inconvénient majeur de mal durcir en profondeur lorsqu'ils sont fortement chargés avec des charges minérales, comme le talc. On pense que ce défaut de durcissement est dû à ce qu'il est impossible qu'une quantité suffisante de rayons ultra-violets traverse la charge et effectue
15 un durcissement approprié.

On a maintenant découvert qu'il était possible de remédier à la difficulté de durcissement en profondeur non approprié en utilisant une combinaison de catalyseurs qui permet un durcissement à la fois thermique et par les rayons ultra-violetts.
20 Il faut choisir soigneusement le composant thermique de la composition précurseur de catalyseur pour que le catalyseur UV ne fasse pas obstacle au catalyseur thermique et vice-versa. De préférence, la vitesse de durcissement du catalyseur thermique doit être telle que le durcissement thermique soit initié
25 par la chaleur fournie par la source que l'on utilise pour produire les rayons UV, mais cela n'est pas toujours indispensable. L'utilité principale de cette nouvelle découverte réside dans la mise au point de mastics conditionnés en une seule partie et remplaçant les soudures à base de métaux fondus dans la
30 fabrication d'automobiles, etc. On peut appliquer le mastic sur les épaisseurs habituelles dans des creux, des petits creux, des trous, etc, de la feuille de métal, puis le faire durcir complètement en l'exposant aux rayons UV et à la chaleur pendant des durées très courtes, par exemple de 1 à 15 minutes.

35 Conformément à la présente invention, on met au point des compositions polymérisables comprenant :

- (i) un prépolymère époxydique ;
- (ii) une quantité efficace d'une combinaison précurseur de

catalyseur pour ce prépolymère comprenant (a) de 10 à 90 parties en poids d'un sel aromatique de sulfonium d'un halogénure complexe et (b) de 90 à 10 parties en poids d'un sel aromatique de iodonium d'un halogénure complexe ;

5 (iii) une quantité petite mais efficace d'un sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur ; et

(iv) une charge minérale en une quantité au moins suffisante pour donner à la composition la consistance d'une pâte.

Le terme de "prépolymère époxydique", tel qu'il est utilisé
10 ici et dans les revendications annexées recouvre n'importe quel matériau époxy monomère, dimère, oligomère ou polymère classique contenant un ou plusieurs groupes époxy fonctionnels. Ils seront de préférence choisis dans les groupes décrits chimiquement comme (a) un ester époxydique ayant deux groupes époxy-
15 cycloalkyles ; (b) un prépolymère de résine époxy constitué de manière prédominante par l'éther monomérique diglycidylique du bisphénol A ; (c) un crésol novolak ou un phénol novolak polyépoxydé ; (d) un éther polyglycidylique d'un polyol ; (e) un diépoxyde d'un éther ou d'un hydrocarbure cycloalkylique ou
20 alkylcycloalkylique ; ou (f) un quelconque de leurs mélanges. Pour éviter une description détaillée non nécessaire, on se reportera aux brevets cités précédemment et à Encyclopedia of Polymer Science and Technology, (Encyclopédie de la Science et de la Technologie des Polymères), Vol. 6, 1967, Interscience
25 Publishers, New-York, pages 209-271.

On peut citer parmi les esters époxydiques appropriés du commerce, de préférence, l'époxy-3,4 cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle (ERL 4221 d'Union Carbide et CY 179 de Ciba Geigy) ; ainsi que l'adipate de bis(époxy-3,4
30 méthyl-6cyclohexylméthyle) (ERL 4289 d'Union Carbide) ; et l'adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) (ERL 4299 d'Union Carbide).

On peut citer parmi les éthers diglycidyliques du bisphénol-A appropriés l'Araldite 6010 de Ciba Geigy, le DER 331 de
35 Dow Chemical et l'Epon 828 de Shell Chemical.

On peut se procurer un prépolymère de phénol-formaldéhyde novolaque polyépoxydé auprès de Dow Chemical, (DEN 431 et 438), et un prépolymère de crésol formaldéhyde novolaque polyépoxydé auprès de Ciba Geigy, (Araldite 538).

On peut se procurer un éther polyglycidyle de polyol auprès de Ciba Geigy, (à base de butanediol-1,4, Araldite RD-2), et auprès de Shell Chemical Corp. (à base de glycérine, Epon 812).

5 On peut citer parmi les diépoxydes d'hydrocarbures alkylcycloalkyliques appropriés le dioxyde de vinylcyclohexène ERL 4206 d'Union Carbide, et parmi les diépoxydes d'éthers cycloalkyliques appropriés l'oxyde de bis(époxy-2,3 cyclopentyle), ERL 0400 d'Union Carbide.

10 On peut utiliser le précurseur de catalyseur en des quantités comprises entre 0,2 et 35 et de préférence entre 0,5 et 15 parties en poids pour 100 parties en poids de prépolymère époxydique (i).

Les sels aromatiques de sulfonium d'halogénures complexes
15 utilisés comme composant (ii) (a) sont décrits dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4.058.401 cité précédemment. On peut citer comme exemples classiques de ces sels, le tétrafluoroborate de triphénylsulfonium, l'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium, le fluoroborate de phényl-5 dibenzothio-
20 phénium, l'hexafluoroarséniate de phénacyltétraméthylène sulfonium, l'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium, etc. Le composant aromatique de sulfonium utilisé comme précurseur de catalyseur comprendra de préférence de l'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium.

25 Les sels aromatiques de iodonium d'halogénures complexes utilisés comme composant (ii) (b) sont décrits dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4.026.705 décrit précédemment. On peut citer comme exemples classiques de ces sels d'hexafluoroarséniate de diméthyl-4,4' diphényliodonium, l'hexafluoroarsé-
30 niate de di-t-butyl-4,4' diphényliodonium, l'hexafluoroarséniate de diphényliodonium, l'hexafluorophosphate de diphényliodonium, l'hexafluoroantimoniate de diphényliodonium, le tétrafluoroborate de diphényliodonium, etc. Le sel de iodonium comprendra de préférence de l'hexafluoroarséniate de diphényliodonium ou
35 de l'hexafluorophosphate de diphényliodonium, le premier étant plus particulièrement recommandé.

Le sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur (iii) constitue un composant capital des compositions. On en

utilisera une quantité au moins suffisante pour être efficace, que l'homme de l'art peut déterminer facilement expérimentalement. Elle sera de préférence comprise entre environ 0,05 et 20 parties, et mieux encore entre environ 0,1 et 10 parties, en poids pour 100 parties en poids de la combinaison précurseur de catalyseur (ii).

On peut utiliser comme sel de cuivre n'importe lesquels de ceux que décrivent la demande de brevet français n° 78 35426 et la demande de brevet des Etats Unis d'Amérique n° 940.564 citées précédemment, et particulièrement un halogénure de cuivre, par exemple un bromure, un chlorure ou du stéarate de cuivre, du gluconate de cuivre, du citrate de cuivre, du naph-ténate de cuivre, etc. On recommande particulièrement d'utiliser du naph-ténate de cuivre.

Le composant charge minérale sera présent en une quantité au moins suffisante pour donner à la composition la consistance d'une pâte ou d'un mastic, que l'homme de l'art est encore à même de déterminer facilement. On utilisera de préférence, une quantité de charge comprise entre environ 10 et environ 500, et mieux encore entre environ 50 et environ 150 parties pour 100 parties en poids de composant prépolymère époxydique (i).

On peut utiliser n'importe quelle charge minérale classique comme celles indiquées dans les demandes et dans les brevets précédents. La charge (iv) comprendra classiquement de la silice, du talc, de l'argile, des fibres de verre, de l'alumine hydratée, de l'amiante, etc, et elle sera de préférence choisie parmi les barytines, la silice, le talc, la poudre de mica, ou des mélanges les contenant. On recommande particulièrement le talc comme composant (iv).

Les compositions de cette invention peuvent éventuellement comprendre un assouplissant époxy, comme le suggèrent les documents de l'art antérieur cités précédemment. On peut citer, par exemple parmi ces assouplissants, un polyester-polyol, un poly-éther-polyol, un copolymère caoutchouteux du butadiène et de l'acrylonitrile à terminaisons carbonyles, un copolymère caoutchouteux du butadiène et de l'acrylonitrile à terminaisons carbonyles, un copolymère du butadiène et de l'acrylonitrile à terminaisons hydroxy, un éther glycidique d'un monoalcool

ou un quelconque de leurs mélanges en une quantité pouvant aller jusqu'à une fois et demi la quantité en poids d'ester époxydique (i) présent dans la composition. Ils co-réagissent avec les époxydes de manière connue, voir page 238 du Vol. 6

- 5 d'Encyclopedia of Polymer Science and Technology (Encyclopédie de la Science et de la Technique des Polymères), cité précédemment. On peut citer parmi les plus caractéristiques de ceux-ci, les polyesters hydroxylés vendus par Hooker Chemical sous la marque Rucoflex, et en particulier le Rucoflex 1028, qui est
- 10 un polyester à terminaisons hydroxy à base d'anhydride phtalique et d'hexane diol-1,6. On prépare un polyéther-polyol approprié par propoxylation du bisphénol-A. Le copolymère caoutchouteux de butadiène et d'acrylonitrile à terminaisons carbonyles (CTBN) et le copolymère caoutchouteux de butadiène et d'acrylo-
- 15 nitrile à terminaisons hydroxy (HTBN) sont vendus par B.F. Goodrich Chemical Co. Ils augmentent la résistance à l'humidité des compositions durcies ainsi que leur souplesse. Les quantités de composant (v) utilisées iront en général jusqu'à environ 150 parties en poids pour 100 parties en poids de l'ester époxydique (i) présent dans la composition.
- 20

On peut préparer les compositions durcissables de la présente invention en mélangeant le prépolymère époxydique avec les précurseurs de catalyseur, de préférence chacun dans une petite quantité de solvant tel que le phosphate de triphényle

25 ou la méthyléthylcétone, et avec le sel de cuivre utilisé comme activateur, également dans une petite quantité de solvant. On a ajouté ensuite par parties à la composition résultante la charge minérale, jusqu'à ce que l'on ait ajouté la quantité voulue et que l'on ait atteint la consistance voulue.

- 30 On peut appliquer le mastic sur divers substrats par des moyens classiques et le faire durcir pour qu'il atteigne un état non collant, en une période de temps comprise entre 0,5 et 20 minutes, et pour qu'il atteigne un état complètement durci en une période de temps légèrement plus longue.

- 35 On mettra de préférence en oeuvre le durcissement par exposition à une forte source d'énergie UV qui émet également une composante thermique d'énergie importante. Par exemple, un faisceau de trois lampes solaires (GE RS/HUV) convient particu-

- lièrement bien pour produire une composition complètement durcie en environ 5 minutes ; mais on obtiendra une surface durcie en une minute, puis en utilisant une lampe ordinaire pendant de 10 à 15 secondes, on obtiendra un durcissement en profondeur.
- 5 On a trouvé que la combinaison de deux lampes solaires et d'une lampe chauffante à infrarouges pouvait durcir complètement une composition en deux minutes seulement.

EXEMPLE 1

- On prépare un mastic présentant la composition suivante en
- 10 mélangeant intimement :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
	Adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) ^a	49,01
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le phosphate de triphényle)	0,98
15	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	0,98
	Naphténate de cuivre	0,02
	Charge de talc	49,01

- 20 a ERL 4299 d'Union Carbide

- On applique le mastic sur un panneau d'acier dans lequel on a formé des petits creux à l'aide d'un appareil d'essai de résistance aux chocs Gardner à 8,95 m/kg. On applique le mastic de manière à ce qu'il remplisse les petits creux et à laisser
- 25 environ 1,587 mm de mastic sur la surface de la plaque. L'épaisseur à durcir dans les petits creux est d'environ 4,76 mm.

On fait ensuite durcir le mastic pendant 5 minutes sous un faisceau de trois lampes solaires GE RS/HUV. On obtient ainsi une résine complètement durcie à coeur dans chaque creux.

- 30 On prépare un autre panneau, mais le durcissement sous les lampes ne dure qu'une minute. Seule la surface durcit, et on n'observe pas de durcissement en profondeur. On chauffe ensuite le panneau avec une lampe pendant environ 10 à 15 secondes. On obtient ainsi une résine complètement durcie à coeur dans tous
- 35 les creux.

EXEMPLE 2

On prépare un mastic présentant la composition suivante en mélangeant intimement :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
5	Adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) ^a	29,6
	Polyester-polyol ^b	7,4
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le phosphate de triphényle)	0,74
10	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	0,74
	Naphténate de cuivre	0,007
	Talc	60,0
	Silice colloïdale fumée ^c	1,5

15 a Union Carbide - ERL 4299

b Hooker-Rucoflex 1028-210 - (polyester d'anhydride phtalique et d'hexanediol-1,6 à terminaisons hydroxy)

c Cab-o-Sil M-5 (agent thixotropique).

20 Lorsqu'on l'applique sur des panneaux d'acier et qu'on la fait durcir 5 minutes sous une lampe solaire, cette composition est parfaitement durcie et adhère fortement.

EXEMPLE 3

On prépare un mastic présentant la composition suivante en mélangeant tout d'abord les quatre premiers constituants dans un mélangeur Cowles puis en ajoutant le mélange obtenu aux quatre derniers dans un mélangeur sous vide :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
	Adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) ^a	22,35
	Polyester-polyol ^b	14,90
	Silice colloïdale fumée ^c	2,23
5	Tensioactif : polyéther à longue chaîne à terminaisons hydroxy ^d	0,45
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le phosphate de triphényle)	0,84
	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	1,68
10	Naphténate de cuivre	0,034
	Talc	55,88

a Union Carbide ERL 4299

15 b Rucoflex 1028

c Cab-o-Sil M-5

d Tensioactif Atlas G-2240, ICI America.

On a obtenu un durcissement complet en profondeur en cinq minutes d'exposition sous une lampe solaire.

20 EXEMPLE 4

On prépare un mastic présentant la composition suivante à partir d'un prépolymère époxy différent en mélangeant intimement :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
	Epoxy-3,4 cyclohexane carboxylate	22,35
25	d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle ^a	
	Polyester-polyol ^b	14,90
	Silice colloïdale fumée ^c	2,23
	Tensioactif ^d	0,45
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le phosphate de triphényle)	0,84
30	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	1,68
	Naphténate de cuivre	0,034
	Talc	55,88

35

a Union Carbide ERL 4221

b Rucoflex 1028

c Cab-o-Sil M-5

d voir la note au bas de l'exemple 3.

Cette composition devient dure en 5 minutes sous une lampe solaire.

EXEMPLES 5-6

On prépare deux mastics de combinaisons catalytiques différentes en mélangeant intimement :

<u>Exemple</u>		<u>5</u>	<u>6</u>
<u>Composition (parties en poids)</u>			
	Adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) ^a	29,6	29,6
	Polyester-polyol ^b	8,0	8,0
10	Silice colloïdale fumée ^c	2,0	2,0
	Tensioactif ^d	0,4	0,4
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	0,9	0,9
15	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	1,8	--
	Hexafluorophosphate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	--	1,8
	Naphténate de cuivre	0,036	0,036
	Talc	60,0	60,0
20			

a Union Carbide ERL 4299

b Rucoflex 1028

c Cab-o-Sil M-5

d Atlas G-2240.

25 L'Exemple 5 durcit complètement en profondeur par exposition sous trois lampes solaires en 5,0 minutes. L'Exemple 6 durcit complètement en profondeur par exposition sous les mêmes trois lampes solaires en 11,0 minutes.

EXEMPLES 7 à 10

30 On prépare quatre mastics renfermant différentes charges en mélangeant intimement :

<u>Exemple</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>Composition (parties en poids)</u>				
Adipate de bis(époxy-3,4 cyclo-hexylméthyle)	16	16	16	16
5 Polyester-polyol (Rucoflex 1028)	24	24	24	24
Hexafluoroantimoniate de triphé-nylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	0,9	0,9	0,9	0,9
10 Hexafluoroarséniate de diphényl-iodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	1,8	1,8	1,8	1,8
Naphténate de cuivre	0,036	0,036	0,036	0,036
Charge de barytines	143	--	--	--
15 Charge de silice	--	120	--	--
Charge de talc	--	--	120	--
Charge de poudre de mica	--	--	--	35

- On a fabriqué des disques de 10, 16 cm x 1,27 cm à partir de chacun des exemples et on les a fait durcir par exposition sous un faisceau de trois lampes solaires pendant 5 minutes. Puis après les avoir laissés refroidir jusqu'à ce qu'on puisse les toucher (pendant environ 1/2 heure), on a mesuré la dureté Shore D avec les résultats suivants : Exemple 7, D = 7,0 ; Exemple 8, D = 8,0 ; Exemple 9, D = 9,0 ; Exemple 10, D = 4,0.

25 EXEMPLE 11

On a préparé un mastic en mélangeant tout d'abord les quatre premiers constituants dans un mélangeur Cowles puis en mélangeant le mélange obtenu avec les quatre derniers dans un mélangeur sous vide :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
	Epoxy-3,4 cyclohexane carboxylate d'époxy-3,4 cyclohexyle ^a	368
	Polyester-polyol ^b	368
5	Silice colloïdale fumée ^c	66
	Tensioactif ^d	12,8
	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	34
10	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	17
	Naphténate de cuivre	0,34
	Talc	1136

a Union Carbide ERL 4221

15 b Hooker Rucoflex 1028

c Cab-o-Sil M-5

d Atlas G-2240.

On a rempli de petits creux d'une feuille d'acier avec la composition et on les a exposés à l'énergie du rayonnement émis par deux lampes à infrarouges et deux lampes UV. On a obtenu des durcissements complets en profondeur, respectivement en 2,15 et 2,11 minutes.

EXEMPLES 12-13

On prépare deux mastics en remplaçant le polyester polyol par des dérivés butadiène-acrylonitrile. On utilise les compositions suivantes :

<u>Exemple</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
<u>Composition (parties en poids)</u>		
Epoxy-3,4 cyclohexane carboxylate d'époxy-3,4 cyclohexyle ^a	606	606
5 Copolymères caoutchouteux de butadiène et d'acrylonitrile à terminaisons carbonyles ^b	152	--
Copolymère caoutchouteux de butadiène et d'acrylonitrile à terminaisons hydroxy ^c	--	152
Silice colloïdale fumée ^d	45,5	45,5
10 Tensioactif ^e	9,9	9,9
Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	12,1	13,6
Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	24	27
15 Naphténate de cuivre	0,24	0,27
Talc	1136	1136

a, c, d et e -- voir notes au bas de l'exemple 11

b Goodrich CTBN

20 c Goodrich HTBN.

L'Exemple 12 durcit par exposition sous un faisceau de deux lampes à infrarouges et de deux lampes à ultraviolets en 3,0 minutes ; et l'Exemple 13 durcit en 2,35 minutes. La dureté Shore D de l'Exemple 13 est de 60.

25 EXEMPLE 14

On prépare un mastic à partir d'un autre prépolymère époxy en mélangeant :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
	Ether bis glycidylique du bisphénol-A ^a	400
30	Ether glycidylique d'octyl- et de décyl-alcools ^b	100
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	10
	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	20
35	Naphténate de cuivre	0,2
	Talc	500

a Shell Chemical, Epon 828

40 b Heloxy WC 7 Wilmington Chemical Co.

On dégaze le mélange dans un four à vide, on l'applique sur un panneau d'acier présentant de petits creux et il durcit complètement sous un banc de deux lampes UV et d'une lampe à infrarouge en 2 minutes.

5 EXEMPLE 15

On prépare un mastic à partir d'un mélange de prépolymères époxy en mélangeant :

	<u>Composition</u>	<u>Parties en Poids</u>
10	Epoxy-3,4 cyclohexane carboxylate d'époxy-3,4-cyclohexyle ^a	256
	Résine novolac époxydée ^b	170
	Polyester-polyol ^c	183
	Ether glycidique de polyol ^d	153
	Silice colloïdale fumée ^e	45,6
15	Tensioactif ^f	8,9
	Hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium (à 50 % dans le carbonate de propylène)	12,75
	Hexafluoroarséniate de diphényliodonium (à 50 % dans la méthyléthylcétone)	25,5
20	Naphténate de cuivre	0,25
	Talc	1136,0

a Union Carbide ERL 4221

b Dow Chemical DEN 431

25 c Rucoflex 1028

d Spécialités de Polymère Celanese Co. EPI-Rez 507

e Cab-o-Sil, M-5

f Atlas G 2240.

30 Sous un faisceau de deux lampes à infrarouge et de deux lampes à ultraviolet, le temps de durcissement est de 2,25 minutes. La dureté Shore D est de 65.

Il est évident que de nombreux changements possibles apparaîtront à la lumière de la description détaillée ci-dessus.

Par exemple, au lieu d'appliquer le mastic sur un substrat

35 d'acier, on pourra l'appliquer sur une résine renforcée, une céramique, du verre, de l'aluminium, du cuivre, etc. En plus de sa fonction de remplissage et de pontage, le mastic peut également servir d'agent de liaison adhésif entre des surfaces adjacentes d'un même matériau ou de matériaux dissemblables. Tous
40 ces changements évidents font partie du domaine des revendications annexées.

REVENDECATIONS

1. Composition polymérisable caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (i) un polymère époxydique ;
- 5 (ii) une quantité efficace d'une combinaison précurseur de catalyseur pour ce prépolymère comprenant (a) de 10 à 90 parties en poids d'un sel aromatique de sulfonium d'un halogénure complexe, et (b) de 90 à 10 parties en poids d'un sel aromatique de iodonium d'un halogénure complexe ;
- 10 (iii) une quantité petite mais efficace d'un sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur ; et
- (iv) une charge minérale en une quantité au moins suffisante pour donner à la composition la consistance d'une pâte.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le prépolymère époxydique est choisi dans le groupe
15 constitué par :

- (a) un ester époxydique ayant 2 groupes époxycycloalkyles ;
- (b) un prépolymère de résine époxy constitué de manière
20 prédominante par l'éther monomérique diglycidyle du bisphénol-A ;
- (c) un crésol novolaque ou un phénol novolaque polyépoxydé ;
- (d) un éther polyglycidyle d'un polyol ;
- (e) un diépoxyde d'un éther ou d'un hydrocarbure cycloalkylique ou alkylcycloalkylique ; ou
- 25 (f) un quelconque de leurs mélanges.

3. Composition polymérisable selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend encore (v) un polyester polyol ou un polyéther polyol, un copolymère caoutchouteux du
30 butadiène et de l'acrylonitrile à terminaisons carbonyles, un copolymère caoutchouteux du butadiène et de l'acrylonitrile à terminaisons hydroxy, un éther glycidyle d'un monoalcool ou un quelconque de leurs mélanges en une quantité pouvant aller jusqu'à une fois et demi la quantité en poids de prépolymère époxydique (i) présent dans la composition.
35

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'ester époxydique (i) (a) est choisi dans le groupe constitué par l'époxy-3,4 cyclohexanecarboxylate d'époxy-3,4-

cyclohexylméthyle, l'adipate de bis(époxy-3,4 méthyl-6 cyclohexylméthyle), l'adipate de bis(époxy-3,4 cyclohexylméthyle) et un quelconque de leurs mélanges.

5 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'ester époxydique (i) (a) est l'époxy-3,4 cyclohexane carboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle.

10 6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la combinaison précurseur de catalyseur (iii) est présente en une quantité d'environ 0,5 à environ 15 parties en poids pour 100 parties en poids de prépolymère époxydique (i).

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant précurseur de catalyseur (ii) (a) comprend de l'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium.

15 8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant précurseur de catalyseur (ii) (b) comprend de l'hexafluoroarséniate de diphényliodonium, de l'hexafluorophosphate de diphényliodonium ou un de leurs mélanges.

20 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composant précurseur de catalyseur (ii) (b) comprend de l'hexafluoroarséniate de diphényliodonium.

25 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur (iii) est présent en une quantité de 0,1 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de la combinaison précurseur de catalyseur (ii).

30 11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur (iii) comprend un halogénure de cuivre, du benzoate de cuivre, du stéarate de cuivre, du gluconate de cuivre, du citrate de cuivre, du naphthénate de cuivre, ou un quelconque de leurs mélanges.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le sel de cuivre utilisé comme activateur de catalyseur comprend du naphthénate de cuivre.

35 13. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge minérale (iv) est présente en une quantité d'environ 10 à environ 500 parties en poids pour 100 parties en poids de composant prépolymère époxydique (i).

14. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant charge (iv) est choisi dans le groupe constitué par les barytines, la silice, le talc, la poudre de mica, ou un quelconque de leurs mélanges.

5 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le composant charge (iv) comprend du talc.

16. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composant (vi) comprend un polyester polyol.

10 17. Procédé pour remplir des dépressions, pour ponter des parties saillantes ou pour unir des surfaces adjacentes dans un substrat caractérisé en ce qu'il comprend l'application d'une quantité d'une composition selon la revendication 1 permettant le remplissage, le pontage ou l'union, sur le substrat et l'exposition de la composition à l'énergie d'un rayonnement
15 jusqu'à ce que la composition se polymérise et que le remplissage, le pontage ou l'union soit achevé.

18. Article manufacturé caractérisé en ce qu'il comprend un substrat dont au moins une partie a été remplie, pontée ou
liée par application d'une composition selon la revendication 1
20 et exposition de la composition à l'énergie d'un rayonnement jusqu'à ce que la composition se soit complètement polymérisée.