

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 529 558

②① N° d'enregistrement national :

82 11449

⑤① Int Cl³ : C 08 F 283/00; C 08 L 67/06.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30 juin 1982.

③① Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 6 janvier 1984.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : CHLOE CHIMIE. — FR.

⑦② Inventeur(s) : Jacques Meyer.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Michel Rochet.

⑤④ Compositions durcissables à base de polyesters.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition durcissable à
base de polyester.

Cette composition comprend un polyester insaturé, un mo-
nomère éthyléniquement insaturé polymérisable, un oligoester
résultant de la réaction d'anhydride maléique avec un polyéther
polyol et renferme en outre un condensat d'un oligoester avec
un polyester insaturé.

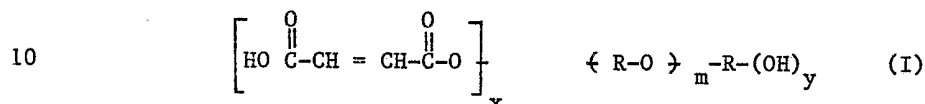
Cette composition est utilisable pour la fabrication d'articles
moulés en masse ou en feuilles pratiquement sans retrait et
présente une remarquable stabilité au stockage.

COMPOSITIONS DURCISSABLES A BASE DE POLYESTERS

La présente invention a pour objet des compositions à base de polyester et de monomère réticulant.

5 Cette composition comprend :

- a) un polyester insaturé
- b) un monomère à insaturation éthylénique polymérisable
- c) un oligoester de formule :



dans laquelle la valeur moyenne de x est comprise entre 1,5 et 2, y est égal à 2-x, R qui peut varier d'un motif à l'autre représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié ayant 2 à 4 atomes de
15 carbone, m est tel que la masse moléculaire moyenne en nombre du polyether polyol (II) $\text{HO} \{ \text{R-O} \}_m \text{ROH}$ soit compris entre 500 et 4000, et est caractérisée en ce qu'elle renferme en outre un condensat résultant de la réaction d'un oligoester de formule I avec un polyester insaturé.

20 Ce condensat peut plus précisément résulter de la réaction entre 170 et 220°, pendant une durée pouvant aller de 3 à 7 heures selon la nature des réactifs et la température choisie, d'un oligoester de formule I, présentant un indice d'acide en milieu aqueux et un indice d'acide en milieu alcoolique compris entre 25 et 100 et de
25 préférence entre 40 et 70 et ces indices différant entre eux au maximum de 5, avec un polyester insaturé présentant un indice d'hydroxyle compris entre 20 et 80 et une masse moléculaire moyenne (en nombre) comprise entre 1000 et 5000. Ce polyester insaturé peut être utilisé seul ou, pour des raisons de facilité de mise en oeuvre
30 des réactifs, il peut être avantageusement utilisé sous forme de solution dans un monomère à insaturation éthylénique polymérisable, ladite solution pouvant renfermer 30 à 70 % en poids de polyester insaturé.

Le condensat défini ci-avant, qui présente de préférence
35 un indice d'acide compris entre 20 et 40 peut être mis en oeuvre à raison de 0,5 à 5 % du poids de la composition définie par ses constituants a, b et c.

Le polyester insaturé utilisé comme constituant a des compositions conformes à l'invention est avantageusement choisi parmi les polyesters dont l'indice d'acide en milieu alcoolique est
5 compris entre 10 et 75 et plus précisément entre 15 et 40, l'indice d'hydroxyle est compris entre 20 et 80 et la masse moléculaire moyenne est comprise entre 1000 et 5000 (en nombre).

Le polyester utilisé comme constituant a et le polyester utilisé pour la préparation du condensat avec l'oligoester peuvent
10 être choisis parmi les nombreux polymères résultant de la polycondensation d'au moins un dérivé polycarboxylique avec au moins un polyol, l'un au moins des réactifs possédant une double liaison carbone-carbone de nature éthylénique. L'expression dérivé polycarboxylique désigne les acides, les esters d'alcools inférieurs, les
15 chlorures d'acides et les anhydrides. Lorsque l'on utilise plusieurs polyacides ou polyols il suffit que l'un des réactifs d'une famille, par exemple l'un des polyacides possède une double liaison éthylénique. A titre d'illustration des composés utilisables pour la préparation des polyesters, composés qui sont plus précisément bifonctionnels (diacides ou diols), on citera notamment comme acides les
20 acides maléique, chloromaléique, bromomaléique, fumarique, chlorofumarique, bromofumarique, mesaconique, citraconique, itaconique, malonique, succinique, glutarique, sébacique, isophtalique, naphtalène dicarboxylique, cyclohexane dicarboxylique-1,4, endométhylène
25 tétrahydrophtalique, endométhylène hexachlorophtalique ; comme diols : éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol-1,2, diéthylène glycol, triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, néopentylglycol, les polyméthylène glycols et notamment les tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-et octa- méthylène glycols. On peut
30 évidemment utiliser une faible proportion de composé renfermant plus de deux groupements hydroxylés tels que le triméthylol-propane, le pentaérythritol.

Les conditions de préparation des polyesters insaturés sont abondamment décrites dans la littérature et ne constituent pas
35 l'objet de l'invention. On peut se référer par exemple à l'ouvrage de KIRK OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology.

A titre d'illustration de polyesters on mentionnera notamment les polyesters obtenus à partir d'un composant acide comprenant

de l'anhydride maléique, seul ou en mélange avec l'acide isophtalique.

A titre d'illustration des monomères à insaturation éthylénique, on peut citer le styrène, l'alphaméthylstyrène, le vinyltoluène, la p.(alphaméthylvinyl)benzophénone, le divinylbenzène, l'oxyde de vinyle et de chloro-2 éthyle, la N-vinylpyrrolidone, la vinyl-2 pyridine, l'indène, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylamide, la N-t.butylacrylamide, l'acrylonitrile, l'hexahydrotriacrylo-1,3,5-s-triazine, le phtalate d'allyle, le fumarate d'allyle, le cyanurate d'allyle, le phosphate d'allyle, le diallylcarbonate de diéthylène glycol, le lactate d'allyle, le malonate d'allyle, le tricarballyle d'allyle, le trimésate d'allyle, le trimellate d'allyle.

Le monomère polymérisable représente généralement 10 à 60 % du poids de l'ensemble polyester/monomère.

Le troisième constituant est l'oligoester de formule (I). Cet oligoester résulte de la réaction d'anhydride maléique avec un polyether polyol II. On donne la préférence aux oligoesters obtenus à partir de polyols de formule II, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 1000 et 4000, lesdits oligoesters présentant un indice d'acide en milieu aqueux et un indice d'acide en milieu alcoolique compris entre 25 et 100 et de préférence entre 40 et 70, l'écart entre l'indice d'acide aqueux et l'indice d'acide alcoolique, pour un même oligoester, étant de préférence au maximum de 5.

Le polyether polyol est choisi de préférence parmi les polyéthylène glycols, polypropylène glycols, poly(oxyéthylèneoxypropylène) glycols et polyoxytétraméthylène glycols dont la masse moléculaire moyenne a été indiquée précédemment. La préparation de ces polyethers polyols est largement décrite dans la littérature et ne constitue pas un objet de l'invention.

D'une manière générale, on met en oeuvre de 1,7 à 2 moles d'anhydride maléique par mole de polyol (II). La réaction est avantageusement effectuée entre 50 et 100°C et en présence d'un système catalytique tel que le carbonate de lithium, des composés de l'étain, tels que des sels ou oxydes ou des amines, et notamment des amines secondaires ou tertiaires.

De manière générale, on utilise de 0,02 à 2 % en poids de catalyseur par rapport au poids de l'ensemble anhydride maléique/polyol.

5 L'oligoester de formule (I) est généralement utilisé à un taux pouvant atteindre 30 % en poids par rapport au poids de l'ensemble polyester + monomère éthylénique. De préférence ce taux est compris entre 5 et 25 %.

10 Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées pour la préparation de compositions de moulage qui peuvent renfermer au moins l'un des additifs suivants : épaississant, charge, fibres de renforcement, catalyseur, inhibiteur de polymérisation ... De telles compositions de moulage constituent un autre objet de l'invention.

15 L'épaississant peut être avantageusement choisi parmi les oxydes ou hydroxydes de magnésium et de calcium et, plus généralement, parmi les oxydes et hydroxydes des composés des groupes I et II de la classification périodique des éléments.

20 La quantité du ou des épaississants peut représenter 0,05 à 3 % du poids de l'ensemble polyester/monomère.

Les charges peuvent être choisies parmi les nombreux additifs de ce type. On mentionnera, à titre indicatif, l'argile, le talc, le carbonate de calcium, la silice, les microbilles de verre, le bioxyde de titane, le noir de carbone. La quantité de charge
25 représente généralement 5 à 70 % du poids total de la composition.

Le matériau de renforcement est avantageusement constitué par des fibres de verre. On peut cependant utiliser d'autres fibres, associées ou non aux fibres de verre, telles que les fibres minérales (amiante), fibres métalliques, fibres de carbone, fibres naturelles
30 (sisal, coton), fibres de polymères synthétiques (polyamides, polyesters). Lorsqu'elles sont incorporées dans les masses de moulage - en quantité pouvant représenter 5 à 70 % du poids total de la composition -, les fibres présentent généralement une longueur de l'ordre de 5 à 20 mm. On peut également utiliser les compositions
35 pour l'imprégnation de fibres, dont la longueur peut alors atteindre 50 mm, voire davantage.

Les compositions renferment généralement un catalyseur choisi parmi les composés générateurs de radicaux libres (composés

peroxydés par exemple, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de t-butyle, le peroxyde de lauroyle, le peroctoate de t-butyle).

On peut en outre utiliser un inhibiteur de polymérisation
5 - à raison d'environ 30 à environ 600 parties par million par rapport au poids de l'ensemble polyester + monomère + oligoester - (par exemple de l'hydroquinone, de la p.benzoquinone) et un agent de décollement du moule tel que les stéarates métalliques comme les stéarates de zinc, d'aluminium, de calcium.

10 Les compositions conformes à l'invention permettent de préparer des masses de moulage conduisant à des articles pratiquement exempt de retrait. Les pièces ainsi obtenues non seulement reproduisent parfaitement le profil ou relief du moule dans lequel elles ont été faites mais encore présentent d'excel-
15 lentes qualités de surface.

Par ailleurs le condensat de l'oligoester avec le polyester insaturé confère aux compositions une remarquable stabilité dans le temps : ce condensat joue en effet un rôle très efficace pour compatibiliser les constituants de ces compositions et notam-
20 ment le polyester, le monomère polymérisable et l'oligoester.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES 1 et 2

A/ Polyesters

25 a) On prépare un polyester à partir des produits suivants :

	- Anhydride maléique	0,6 mole
	- Acide isophtalique	0,4 mole
	- Diéthylène glycol	0,35 mole
30	- Propylène glycol	0,70 mole

Le polyester présente un indice d'acide de 20, un indice d'hydroxyle de 30 et une masse moléculaire moyenne en nombre de 2200.

Ce polyester est dissous dans le styrène (40 parties de
35 styrène pour 60 parties de polyester). La solution obtenue (ci-après Résine 1) a une viscosité de 10 poises à 25°C.

b) On prépare un polyester à partir de :

- Anhydride maléique 1 mole
- Propylène glycol 1,1 mole

5 Le polyester présente un indice d'acide de 35, un indice d'hydroxyle de 58 et une masse moléculaire moyenne en nombre de 1200.

Ce polyester est dissous dans le styrène (40 parties de styrène pour 60 parties de polyester). La solution obtenue (ci-après
10 Résine 2) a une viscosité de 8 poises à 25°C.

B/ Oligoester

A une mole de polyoxytétraméthylène glycol (masse moléculaire moyenne en nombre : 2000) préalablement fondu à 80°C on ajoute
15 deux moles d'anhydride maléique. On effectue la réaction à 80°C pendant 8 heures en présence de 0,1 % en poids de carbonate de lithium. Le produit obtenu recristallise lentement et présente un point de fusion de 34°C, un indice d'acide aqueux de 55 et un indice d'acide alcoolique de 52.

20

C/ Condensat

On chauffe à 180° pendant 5 heures sous atmosphère d'azote 650 g de polyfumarate de propylène glycol (indice d'acide 24, indice d'hydroxyle 49, masse moléculaire moyenne en nombre 1500) et 150 g
25 de l'oligoester décrit sous B. Le polyester est mis en oeuvre sous forme de solution à 65 % en poids dans le styrène. Le condensat présente un indice d'acide final de 30.

D/ Formulation

30 On prépare une série de compositions refermant :

- 5,5 g de stéarate de zinc,
- 1,15 g de peroctoate de t.butyle,
- 1,20 g de magnésie calcinée,
- 8,50 g de concentré coloré blanc,

ainsi que :

- 100 g de résine 1 ou 2,
- x g d'oligoester,
- y g de styrène supplémentaire,
- z g de carbonate de calcium,
- $(100 + x + y) \times 0,02$ g de condensat décrit sous C.

L'oligoester est introduit à l'état fondu dans la
résine 1 ou 2.

Les différents produits sont mélangés pendant 10 minutes sous vive agitation.

E/ Propriétés

1°/ Stabilité des compositions

On observe une remarquable stabilité au stockage pendant plusieurs mois des formulations décrites sous D pour les valeurs suivantes des x, y et z :

- x = 10 et 15
- y = 0,5, 18 et 25
- z = 0,85, 150 et 220

Cette stabilité se caractérise par l'absence de séparation en deux couches des compositions, renfermant ou non des charges (z), l'une des couches étant riche en polyester, l'autre couche étant riche en oligoester, séparation qui peut s'observer lors du stockage prolongé de compositions ne renfermant pas le condensat.

2°/ Retrait linéaire

A partir des compositions décrites au paragraphe précédent on imprègne des fibres de verre (diamètre moyen 14 microns, longueur moyenne 30 mm) disposées omnidirectionnellement sur un film de polyéthylène. On recouvre l'ensemble avec un second film de polyéthylène et le fait passer sous des rouleaux calandriers pour éliminer les bulles d'air et améliorer l'imprégnation des fibres de verre.

Le matériau préimprégné renferme 28 % en poids de verre pour un poids total de 6 kg/m².

On laisse reposer le matériau pendant 3 jours à 25°C.
On effectue ensuite une mise sous presse (2 mm à 140°C).

On procède à une évaluation du retrait linéaire sur un
5 disque de matière moulée de 150 mm de diamètre (différence entre le
diamètre du moule et le diamètre de l'objet moulé, rapportée au
diamètre du moule et exprimée en ‰).

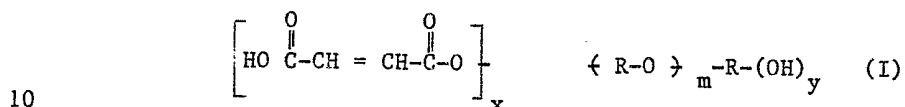
On observe et constate que le retrait linéaire est
de :

- 10 - 0,13 ‰ pour une composition renfermant la résine
2, 15 g d'oligoester, 18 g de styrène supplémentaire et 220 g de
charges (carbonate de calcium),
- 0,86 ‰ pour une composition identique à l'exception
des charges (85 g au lieu de 220),
- 15 - 0,86 ‰ pour une composition renfermant la résine
1, 85 g de charges et 15 g d'oligoester,
- 2,25 ‰ pour la même composition ne renfermant pas
d'oligoester.

REVENDICATIONS

1) Composition durcissable à base de polyester comprenant:

- 5 a) un polyester non saturé
 b) un monomère à insaturation éthylénique polymérisable
 c) un oligoester de formule :



dans laquelle la valeur moyenne de x est comprise entre 1,5 et 2, y est égal à 2-x, R qui peut varier d'un motif à l'autre représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié ayant 2 à 4 atomes de carbone, m est tel que la masse moléculaire moyenne en nombre du
 15 polyether polyol (II) $\text{HO} \left(\text{R-O} \right)_m \text{ROH}$ soit compris entre 500 et 4000, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre un produit de condensation d'un oligoester de formule I avec un polyester insaturé.

2) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le condensat résulte de la réaction, à une température
 20 comprise entre 170 et 220° pendant une durée comprise entre 3 et 7 heures, d'un oligoester de formule I présentant un indice d'acide en milieu aqueux et un indice d'acide en milieu alcoolique compris entre 25 et 100, et de préférence entre 40 et 70, les deux indices différant entre eux au maximum de 5, avec un polyester insaturé
 25 présentant un indice d'hydroxyle compris entre 20 et 80, et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1000 et 5000.

3) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le condensat présente un indice d'acide compris entre 20 et 40.

30 4) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit de condensation de l'oligoester avec le polyester insaturé est utilisé en quantité représentant 0,5 à 5 % en poids du mélange polyester insaturé + monomère polymérisable + oligoester.

5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1
 35 à 4, caractérisée en ce que le polyester insaturé présente un indice d'acide en milieu alcoolique compris entre 10 et 75, un indice d'hydroxyle compris entre 20 et 80 et une masse moléculaire en nombre comprise entre 1000 et 5000.

6) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le monomère à insaturation éthylénique représente 10 à 60 % du poids de l'ensemble polyester/monomère.

5 7) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'oligoester représente jusqu'à 30 % du poids de l'ensemble polyester/monomère à insaturation éthylénique.

8) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oligoester de formule I résulte de la réaction de 1,7 à
10 2 moles d'anhydride maléique avec une mole de polyéther polyol $\text{HO} \{ \text{R-O} \}_m \text{ROH}$ dans laquelle R et m ont les significations données dans la revendication 1.

9) Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre du polyéther polyol
15 $\text{HO} \{ \text{R-O} \}_m \text{ROH}$ est comprise entre 1000 et 4000 et en ce que l'indice d'acide en milieu aqueux et l'indice d'acide en milieu alcoolique dudit oligoester sont compris entre 25 et 100 et de préférence entre 40 et 70, l'écart entre l'indice d'acide aqueux et l'indice d'acide alcoolique pour un même oligoester étant au maximum de 5.

20 10) Composition de moulage comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11) Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins un des additifs suivants : épaississant, charge, fibres de renforcement, catalyseur, inhibiteur de
25 polymérisation.