

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 913 980**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 02046**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 67/06** (2006.01), C 08 K 5/101, 5/07, 5/06, 7/
14, C 08 J 5/08, 3/28, B 29 C 70/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.03.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.09.08 Bulletin 08/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : VALLOIR NICOLAS — FR, FRADIN
OLIVIER — FR et BREST CHRISTIAN — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VALLOIR NICOLAS et FRADIN OLI-
VIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LEBOYER.

⑤4 RESINE MONOCOMPOSANT POUR L'OBTENTION D'UN MATERIAU COMPOSITE POLYESTER/FIBRES DE
VERRE, ET MATERIAU DURCI OBTENU.

⑤7 L'invention concerne une résine de polyester apte à
être appliquée comme résine de structure pour des compo-
sites polyester/fibres minérales durcissables, caractérisée
en ce que la dite résine est une composition monocompo-
sant et comporte

- a) au moins un polyester insaturé,
- b) au moins un photo-amorceur,
- c) au moins un dérivé acrylique et/ou méthacrylique, et
- d) au moins un dérivé de type ester vinylique.

Application à l'obtention de matériaux composites poly-
ester/fibres minérales durcis.

FR 2 913 980 - A1



RÉSINE MONOCOMPOSANT POUR L'OBTENTION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE POLYESTER/FIBRES DE VERRE, ET MATÉRIAU DURCI OBTENU

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne le domaine des matériaux composites, en particulier des matériaux composites de type polyester/fibres minérales, et plus précisément de type polyester/fibres de verre. Selon l'invention, ces matériaux sont durcis aux UV pour former des structures solides.

10

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Avec les techniques les plus couramment mises en oeuvre pour la réalisation d'un composite polyester/fibres de verre, qui font intervenir une résine bi-composants, on doit au préalable mélanger les deux parties de la
15 résine avant de l'appliquer, et on ne peut obtenir qu'un durcissement sur une épaisseur très limitée.

Des systèmes classiques aptes à être soumis à un durcissement UV existent déjà, mais uniquement en couche mince, c'est-à-dire pour des épaisseurs comprises entre 1 micromètre et au plus 0,8 mm.

20

De plus, le temps de prise de ces composites selon la technique antérieure se situe entre au moins 1/2 heure et plusieurs heures.

Par ailleurs, les systèmes de résine bi-composants connus commencent à polymériser dès que les deux composants de la résine bi-composants sont appliqués, ce qui ne permet pas d'obtenir un
25 séchage/durcissement totalement homogène lors de l'empilement de plusieurs couches. En effet la première couche de cet empilement démarre sa polymérisation, puis un certain s'écoule avant que l'on y ajoute une deuxième couche, qui polymérise à son tour, et ainsi de suite, d'où il résulte un manque d'homogénéité dû au fait que la polymérisation procède ainsi
30 par couches.

Selon cet état de la technique, on ne disposait pas de moyens pour réaliser des composites polyester/fibres de verre totalement durcis dans toute leur épaisseur.

Or il est apparu utile de disposer de tels composites pour diverses applications, et de pouvoir les obtenir par un procédé simple et économique, et donnant un produit durci de manière substantiellement homogène.

Il existait également un besoin pour réduire les durées de mise en oeuvre du procédé, sachant qu'une résine monocomposant classique réagit dans un temps très court et permet de s'exonérer de temps trop longs de séchage et d'immobilisation du moule.

L'invention permet d'apporter des solutions à ces attentes et de procurer des matériaux et des structures solides pouvant répondre à ces objectifs ainsi qu'à d'autres, qui apparaîtront à la lumière de la description qui suit, des dessins qui l'accompagnent, et des revendications annexées.

La présente invention a par conséquent pour objectif de réaliser un composite polyester/fibres minérales par un procédé simple et économique.

15 RÉSUMÉ DE L'INVENTION

On a trouvé de manière inattendue selon l'invention que l'on peut préparer une résine photopolymérisable pratique à mettre en oeuvre et efficace pour la réalisation de matériaux composites structuraux durcissables dans la masse, qui peuvent servir notamment comme pièces de carrosserie d'automobiles ou de camions, ainsi que pour la production et/ou la réparation de bateaux, ou encore pour l'obtention de tubes, entre autres.

Subsidiairement, un objectif selon l'invention est de préparer une telle résine dont le durcissement soit rapide et sensiblement homogène dans la masse.

25 Les pièces de structure ainsi réalisées selon l'invention peuvent avoir une épaisseur allant jusqu'à environ 20 mm et sont durcies de manière pratiquement homogène dans leur épaisseur.

Le procédé pour l'obtention de pièces de matériau composite intégrant une telle résine comporte une étape de durcissement par insolation, à la lumière solaire ou de préférence aux UV.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Un premier objet de la présente invention est ainsi une résine apte à être appliquée comme résine de structure pour des composites

polyester/fibres minérales durcissables, dans laquelle la dite résine est une composition monocomposant et comporte

- a) au moins un polyester insaturé,
- b) au moins un photo-amorceur,
- 5 c) au moins un dérivé acrylique et/ou méthacrylique, et
- d) au moins un dérivé de type ester vinylique.

Une telle résine est en pratique constituée d'une combinaison sous forme d'un mélange sensiblement homogène des composants susdits.

Dans une forme de réalisation préférée, ladite résine comporte:

- 10 a) d'environ 50 à 90 % en poids d'au moins un polyester insaturé,
- b) d'environ 0,1 à 2 % en poids d'au moins un photo-amorceur,
- c1) d'environ 0 à 10 % en poids d'au moins un dérivé acrylique,
- c2) d'environ 0,1 à 10 % en poids d'au moins un dérivé méthacrylique,
- d) d'environ 0,1 à 5 % en poids d'au moins un dérivé de type
- 15 ester vinylique,

avec pour condition que la somme des pourcentages en poids des composants a) à d) soit égale à 100 %.

Dans le présent contexte, on entend par

- polyester: tous les composés de la famille des polyesters insaturés, et
- 20 de préférence des polyesters sur base d'acides aromatiques, ou de mélanges d'acides saturés, insaturés et éventuellement aromatiques, telle que connue de l'homme du métier, par exemple des polyesters choisis dans le groupe consistant en poly(isophtalate d'alkylène) ou poly(orthophtalate) d'alkylène, dont l'alkylène est en C₂-C₁₂, de préférence en C₂-C₆; ester phtalate de
- 25 vinyle, polyéther-phtalate, ou polyesters insaturés sur base de néo-pentyl glycol;

- photo-amorceur: un photo-amorceur classique pour l'homme du métier, avantageusement un amorceur de type benzophénone, pour une polymérisation par voie photochimique, un exemple illustratif étant le dérivé
- 30 de benzophénone couramment dénommé BAPO, notamment celui commercialisé sous la dénomination Irgacure 819 par la société Ciba-Geigy.

- dérivé acrylique: un acide, un ester ou un sel d'au moins un acide acrylique ou un dérivé de ceux-ci, notamment l'acrylonitrile, ou le acrylate de méthyle, ou leurs oligomères ou polymères;

- dérivé méthacrylique: un acide, un ester ou un sel d'au moins un acide méthacrylique ou un dérivé de ceux-ci, notamment le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de 2-hydroxy éthyle (HEMA), ou leurs oligomères ou polymères;

5 - dérivé de type ester vinylique ou vinyl ester: un ester insaturé, dans lequel le groupe portant l'insaturation est de type vinyle, comme par exemple l'acétate de vinyle ou un composé mixte chlorure de vinyle/acétate de vinyle, ou encore l'éther d'hydroxybutyle et de vinyle (HBVE).

10 On prépare ladite résine avantageusement par simple mélange des constituants, de préférence avec agitation et chauffage entre environ 20 et 50°C.

On utilise ensuite la résine ainsi préparée, avantageusement entre 5 et 40°C environ, sans consigne de pression particulière.

15 La résine selon l'invention est destinée à être mélangée avec des mats de fibres minérales, telles que des fibres de verre et/ou des fibres de roche, de préférence des fibres de verre.

20 Le matériau composite ainsi soumis à une photopolymérisation peut comporter plusieurs couches de fibres de verre, pour lesquelles on utilise en pratique différents mats ou rovimats selon le ratio choisi pour le mélange résine/mat.

25 L'application de la résine sur lesdites fibres peut être réalisée par des moyens classiques, connus de l'homme du métier. Ces moyens sont par exemple, mais sans que cela soit limitatif, l'injection sous vide, la stratification au contact, la projection simultanée, l'enduction, la pré-imprégnation, entre autres.

On préfère un ratio résine/fibres minérales d'environ 90/10 à 60/40 % en poids, et plus avantageusement d'environ 90/10 à 60/40 % en poids.

30 Le matériau composite comprenant au moins une couche de fibres minérales imprégnées de la résine selon l'invention peut avoir en pratique une épaisseur comprise entre quelques micromètres et 2 centimètres.

35 Par contraste avec les compositions de résine/fibres de verre selon la technique antérieure, qui sont bi-composants, il n'y a pas besoin selon l'invention d'un mélange préalable de composants séparés de la résine, et il suffit de soumettre le matériau composite (préparé avec des couches de fibres de verre et une imprégnation de celles-ci avec ladite résine) à une

insolation appropriée, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter d'autres composants ou additifs.

Grâce à une telle résine monocomposant, on peut réaliser des pièces durcies en complexe de résine de polyester/fibres de verre, par insolation soit avec de la lumière visible, de préférence la lumière directement fournie par le soleil, soit par éclairage avec au moins une lampe (par exemple lampe à vapeur de mercure ou lampe à décharge) émettant une lumière dans une zone de longueur d'ondes appropriée, avantageusement entre environ 4500 Å et environ 200 Å, de préférence entre environ 365 nm et 450 nm.

Le séchage peut se faire en une seule insolation, par ensoleillement ou passage d'au moins une lampe à raison d'environ 0,1 m/s à environ 10 m/min suivant les épaisseurs du matériau composite à photopolymériser. On a ainsi pu réaliser en une seule insolation une stratification d'un tel matériau composite jusqu'à une épaisseur d'environ 2 cm.

La puissance préconisée pour une telle insolation peut être choisie dans un intervalle allant de quelques milliwatts à plusieurs centaines de watts. La durée pendant laquelle on soumet le composite à l'action de tels moyens peut varier en pratique et se situe de préférence entre une action immédiate et une action pendant quelques minutes, de préférence pendant 5-15 minutes, selon les matériaux et les épaisseurs.

Un autre objet de la présente invention est ainsi un procédé pour l'obtention de composites polyester/fibres minérales, dans lequel on fournit une résine telle que décrite plus haut et on durcit celle-ci dans la masse par insolation à la lumière solaire et/ou avec un rayonnement UV artificiel, de préférence par passage en continu du moyen pour la fourniture du dit rayonnement UV. On utilise alors de préférence une lampe UV, comme par exemple une lampe UV de la société Fusion UV, 910 Clopper Road, Gaithersburg, Maryland, 28878-1357 USA, portant la dénomination commerciale F300 et ayant une puissance de 120 W/cm, avec une ampoule de type V ayant un pic d'émission à 420 nm et procurant une puissance d'environ 22 W/inch (1 inch = 25,4 mm) à cette longueur d'onde.

Encore un autre objet de l'invention est l'application des résines ou du procédé susdits pour l'obtention de pièces de structure en composites polyester/fibres minérales dans les domaines les plus variés, notamment et non limitativement comme pièces de carrosserie d'automobiles ou de

camions, ainsi que pour la production et/ou la réparation de bateaux, ou encore pour l'obtention de tubes, entre autres.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on estime que, dans la composition de résine selon l'invention, les dérivés acryliques et/ou méthacryliques ont une fonction de diluant et améliorent le taux de réticulation, tandis que les dérivés de type ester vinylique jouent le rôle d'un catalyseur.

Selon l'invention, aussi longtemps que la réaction de séchage/durcissement n'est pas amorcée par l'action du processus d'insolation sur le photo-amorceur, la résine déposée reste non-réticulée, et la polymérisation ne démarre pas prématurément lors de la réalisation des différentes couches d'un composite multicouches. Cette polymérisation s'effectue en une seule fois pour tout l'ensemble du matériau, même si celui-ci est stratifié, assurant ainsi une homogénéité et une continuité de polymérisation telles que les performances du composite obtenu peuvent être optimisées.

A titre d'exemple simplement illustratif et non limitatif, on a préparé une résine d'imprégnation pour fibres de verre, destinée à être appliquée à raison d'environ 60 % de résine et 40 % de fibres et comportant environ:

- a) 86 % de polyester orthophtalique
- b) 2 % de photo-amorceur de type BAPO
- c1) 5 % de MMA
- c2) 5 % de HEMA
- d) 2 % de HBVE.

On a appliqué cette résine à une température d'environ 20°C et sous pression normale, au pinceau de manière à épandre une épaisseur de résine d'environ 1 mm sur des couches superposées de fibres de verre formant chacune un mat, jusqu'à obtention d'un ratio résine/mat d'environ 25 % en poids. Le matériau composite non durci ainsi obtenu avait une épaisseur d'environ 2 cm.

En variante, on a déposé au pinceau sur un support temporaire une épaisseur de résine d'environ 1 mm, puis une épaisseur de fibres de verre constituée par un mat 300 (mat de fibres de verre de 300 g/m²), et on a répété cinq fois cette opération, pour obtenir un matériau composite non durci.

On a soumis l'ensemble formé par chacun de ces matériaux à la lumière solaire. Le produit a alors séché dans son intégralité, dans les deux cas de façon homogène (c'est-à-dire sans délamination entre les couches), de part en part et en quelques minutes seulement, cette durée étant variable selon l'ensoleillement appliqué.

On a obtenu des pièces de matériau composite durci, aptes à servir dans les applications indiquées plus haut. En option on peut prévoir d'ajouter à la résine, de manière appropriée et classique, un ou plusieurs agents de coloration ou de pigmentation, et/ou d'appliquer en surface du composite au moins un agent de finissage ou surfaçage classique.

REVENDEICATIONS

1. Résine de polyester apte à être appliquée comme résine de structure pour des composites polyester/fibres minérales durcissables, caractérisée en ce que la dite résine est une composition monocomposant et comporte
 - a) au moins un polyester insaturé,
 - b) au moins un photo-amorceur,
 - c) au moins un dérivé acrylique et/ou méthacrylique, et
 - d) au moins un dérivé de type ester vinylique.
2. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une combinaison sous forme d'un mélange sensiblement homogène de ses composants.
3. Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte:
 - a) d'environ 50 à 90 % en poids d'au moins un polyester insaturé,
 - b) d'environ 0,1 à 2 % en poids d'au moins un photo-amorceur,
 - c1) d'environ 0 à 10 % en poids d'au moins un dérivé acrylique
 - c2) d'environ 0,1 à 10 % en poids d'au moins un dérivé méthacrylique,
 - d) d'environ 0,1 à 5 % en poids d'au moins un dérivé de type ester vinylique,avec pour condition que la somme des pourcentages en poids des composants a) à d) soit égale à 100 %.
4. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que:

le polyester est choisi parmi les poly(isophthalates d'alkylène) et/ou les poly(orthophthalates d'alkylène) dont l'alkylène est en C₂-C₁₂, de préférence en C₂-C₆;

le photo-amorceur est un amorceur de type benzophénone;

le dérivé acrylique est un acide ou un sel d'au moins un acide acrylique ou un dérivé de ceux-ci, notamment le poly(acrylonitrile), ou le poly(acrylate de méthyle);

- le dérivé méthacrylique est un acide, un ester ou un sel d'au moins un acide méthacrylique ou un dérivé de ceux-ci, notamment le poly(méthacrylate de méthyle); et
- le dérivé de type ester vinylique ou vinyl ester est un ester insaturé,
5 dans lequel le groupe portant l'insaturation est de type vinyle, notamment l'acétate de vinyle ou un composé mixte chlorure de vinyle/acétate de vinyle.
5. Résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en
10 ce qu'elle est préparée par simple mélange des constituants, de préférence avec agitation et chauffage entre environ 20 et 50°C.
6. Matériau composite, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une
15 couche de fibres minérales imprégnées de la résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, et présente une épaisseur comprise entre quelques micromètres et 2 centimètres.
7. Matériau composite selon la revendication 6, caractérisé en ce que la
20 ou les couches de fibres minérales sont des mats de fibres de verre, et le ratio résine/fibre minérale est d'environ 90/10 à 60/40 % en poids.
8. Matériau composite selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé
25 en ce qu'il comporte une résine dont l'application a été effectuée par injection sous vide, stratification au contact, projection simultanée, enduction ou pré-imprégnation.
9. Procédé pour l'obtention de matériaux composites polyester/fibres
30 minérales, caractérisé en ce qu'on fournit une résine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et on durcit celle-ci dans la masse par insolation à la lumière solaire et/ou avec un rayonnement UV artificiel, de préférence par passage en continu d'un moyen pour la fourniture du dit rayonnement UV.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comporte une
35 insolation soit avec de la lumière solaire, soit par éclairage avec au

moins une lampe émettant une lumière dans une zone de longueur d'ondes comprise entre environ 365 nm et 450 nm.

- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comporte une seule insolation par ensoleillement ou par passage d'au moins une lampe à raison d'environ 0,1 m/s à environ 10 m/min suivant les épaisseurs du matériau composite à photopolymériser.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte la mise en oeuvre d'une insolation d'une puissance allant de quelques milliwatts à plusieurs centaines de watts, pendant une durée ne dépassant pas quelques minutes.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 690731
FR 0702046

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2005/261464 A1 (SCHORR RONALD A [US]) 24 novembre 2005 (2005-11-24) * alinéas [0062] - [0064], [0069]; revendications 1-7,15,38; exemple 2 *	1-12	C08L67/06 C08K5/101 C08K5/07 C08K5/06 C08K7/14
X	FR 2 545 491 A (GEN ELECTRIC [US]) 9 novembre 1984 (1984-11-09) * page 5, ligne 11 - page 6, ligne 22; exemples 1,6 *	1-12	C08J5/08 C08J3/28 B29C70/06
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C08K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		24 août 2007	Sperry, Pascal
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0702046 FA 690731**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **24-08-2007**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005261464 A1	24-11-2005	AUCUN	
FR 2545491 A	09-11-1984	DE 2833645 A1	15-02-1979
		FR 2399444 A1	02-03-1979
		GB 1604953 A	16-12-1981
		JP 1360129 C	30-01-1987
		JP 54048881 A	17-04-1979
		JP 61021244 B	26-05-1986