

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 737 726

(21) N° d'enregistrement national :  
96 09994

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 08 J 5/24, B 29 C 70/46C 08 L 75:16

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 08.08.96.

(30) Priorité : 11.08.95 JP 22757895.

(71) Demandeur(s) : TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES  
LTD — JP.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 14.02.97 Bulletin 97/07.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : FUKUDA YOSHIHIRO, YOSHIDA  
TSUTOMU et KOTANI REIICHI.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : CASALONGA ET JOSSE.

(54) FEUILLE DE PREIMPREGNE ET ARTICLE MOULE A PARTIR D'UNE TELLE FEUILLE.

(57) Selon la présente invention, on propose une feuille de  
préimprégné que l'on obtient en imprégnant un matériau de  
base avec une résine de (méth)acrylate de polyuréthane. Il  
est alors possible d'ajuster la vitesse de durcissement  
d'une matière à mouler comme un SMC à celle de la feuille  
de préimprégné, et l'on n'observe donc ni glissement ni  
cassure de la feuille lorsque l'on moule d'une seule pièce la  
feuille de préimprégné et la matière à mouler. L'article  
moulé ainsi obtenu présente un bon éclat et d'excellentes  
propriétés de résistance à l'abrasion et de résistance aux  
agents chimiques, ainsi que d'excellentes propriétés anti-  
fongiques.

FR 2 737 726 - A1



FEUILLE DE PREIMPREGNE ET ARTICLE MOULE  
A PARTIR D'UNE TELLE FEUILLE

La présente invention concerne une feuille de préimprégné produite par imprégnation, avec une résine thermodurcissable, d'un matériau de base à imprégner, comme du papier ou des non-tissés à motifs multicolores, ainsi qu'un article moulé obtenu à partir d'une telle feuille.

Pour produire un article moulé à motifs à partir d'un matériau plastique renforcé par des fibres (PRF), c'est-à-dire d'une matière à mouler thermodurcissable renforcée par des fibres de verre, comme un mélange à mouler en vrac (BMC), un mélange à mouler en feuilles (SMC) ou un mélange à mouler épais (TMC), on a proposé jusqu'à présent plusieurs procédés, parmi lesquels, par exemple, un procédé permettant d'obtenir un motif en trainée, dans lequel on utilise, lors du moulage, des courants de matière à mouler de différentes couleurs, un procédé permettant d'obtenir des motifs marbrés, grâce à l'addition de matières à mouler colorées, un procédé permettant d'obtenir

des articles moulés à motifs par moulage de feuilles de préimprégné produites par imprégnation de papier au titane, de non-tissé, de tissu de verre et autres matériaux similaires, portant des motifs, avec une résine 5 thermodurcissable comme une résine de type polyester insaturé ou une résine de phthalate de diallyle (DAP), dans un moule (demande publiée de brevet japonais n° 317311/1988).

Dans la demande publiée de brevet japonais n° 10 4408/1987, on a proposé d'utiliser une feuille de préimprégné pour former une couche supérieure transparente à l'aide de matières à mouler ne contenant pas de blanc de titane, mais la résine elle-même ne présente aucune caractéristique particulière.

15 Jusqu'à présent, dans les procédés de production d'articles moulés multicolores par moulage d'une feuille imprégnée d'une résine thermodurcissable, c'est-à-dire d'une feuille de préimprégné, de SMC, etc., on a utilisé comme résine thermodurcissable des résines de type 20 polyester insaturé et des résines de DAP. Quand on moule des articles par compression selon les procédés indiqués ci-dessus, on place la feuille de préimprégné sur la moitié inférieure d'un moule et l'on dépose par-dessus une couche de matière à mouler, puis on chauffe le tout sous pression. 25 Mais parfois se produisent un glissement des bords de la feuille de préimprégné et une rupture de cette feuille, provoqués par l'écoulement de la matière à mouler, lorsque la résine de la feuille de préimprégné durcit moins vite que la résine de la matière à mouler. Dans ce cas, on ne 30 peut pas obtenir un produit intéressant du point de vue commercial, parce que les dessins présents sur les articles moulés sont gâchés. En outre, la couche supérieure de PRF moulée à motifs multicolores obtenue à partir d'une feuille de préimprégné imprégnée d'une résine de type polyester 35 insaturé ou d'une résine de DAP présente une résistance

insuffisante à l'abrasion, et le fait que la surface de cette couche supérieure soit facilement éraflée avec une brosse en nylon constitue un inconvénient de quelque importance.

5 Pour essayer de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, la Demandante a essayé d'utiliser des résines de type (méth)acrylate de polyuréthane en tant que résine thermodurcissable pour imprégnation, dans la production d'articles moulés multicolores par moulage intégral de  
10 feuilles de préimprégné et d'une matière à mouler thermodurcissable, et elle a réussi à obtenir des articles moulés qui ne présentent ni glissement des bords ni cassure de la feuille, qui ont une bien meilleure résistance à l'abrasion, un bien meilleur aspect, par exemple une  
15 surface plus brillante, et de meilleures propriétés antifongiques, quand on les compare à des articles moulés multicolores à base de SMC, obtenus à partir d'une feuille de préimprégné imprégnée d'une résine de type polyester insaturé ou d'une résine de DAP.

20 La présente invention concerne :

1) Une feuille de préimprégné, comportant un matériau de base imprégné d'une composition de résine de (méth)acrylate de polyuréthane ;

25 2) Une feuille de préimprégné conforme au point (1), dans lequel la composition de résine de (méth)acrylate de polyuréthane contient une résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane, ou une résine (A) et un diluant (B) à double liaison polymérisable ;

30 3) Une feuille de préimprégné conforme au point (2), dans laquelle la résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane est une résine dont la masse molaire moyenne en nombre vaut de 500 à 100.000, qui présente en moyenne au moins deux groupes fonctionnels par molécule et dont la teneur en groupes uréthane vaut de 0,1 à 10,0 mmol/g ;

4) Une feuille de préimprégné conforme au point (2), dans laquelle la résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane est une résine dont la masse molaire moyenne en nombre vaut de 700 à 20.000, qui présente en moyenne de 5 6 à 40 groupes fonctionnels par molécule et dont la teneur en groupes uréthane vaut de 0,5 à 5,0 mmol/g ;

5) Une feuille de préimprégné conforme au point (1), dans laquelle le matériau de base à imprégner est un papier au titane ou un non-tissé ;

10 6) Un article moulé, obtenu en superposant une feuille de préimprégné conforme au point (1) et une matière à mouler thermodurcissable, et en les moulant ensuite en une seule pièce ;

15 7) Un article moulé conforme au point (6), dans lequel la matière à mouler thermodurcissable est une matière plastique renforcée par des fibres (PRF).

On peut obtenir une résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane à utiliser dans la présente invention, de façon classique, en faisant réagir d'abord un 20 polyisocyanate organique avec un polyol, en présence d'un excès de groupes isocyanate, et en faisant ensuite réagir le produit obtenu avec un (méth)acrylate comportant un groupe hydroxy, ou en faisant réagir un polyisocyanate organique avec un (méth)acrylate contenant un groupe 25 hydroxy.

En tant que polyisocyanate organique mentionné ci-dessus, on peut citer des diisocyanates comme les diisocyanates aliphatiques, les diisocyanates alicycliques, les diisocyanates aromatique-aliphatiques, les di-30 isocyanates aromatiques, et les polyisocyanates comportant trois groupes isocyanate ou plus.

Comme exemples de diisocyanates aliphatiques, on peut citer, entre autres, les suivants : triméthylène-diisocyanate, tétraméthylène-diisocyanate, hexaméthylène-diisocyanate, pentaméthylène-diisocyanate, 1,2-propylène-35

diisocyanate, 1,2-butylène-diisocyanate, 2,3-butylène-diisocyanate, 1,3-butylène-diisocyanate, 2,4,4- ou 2,2,4-triméthylhexaméthylène-diisocyanate, 2,6-diisocyanato-caproate de méthyle.

5 Comme exemples de diisocyanates alicycliques, on peut citer, entre autres, les suivants : 1,3-cyclopentane-diisocyanate, 1,4-cyclohexane-diisocyanate, 1,3-cyclohexane-diisocyanate, isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexyle, 4,4'-méthylène-bis(cyclohexane-isocyanate), méthyl-2,4-cyclohexane-diisocyanate, méthyl-2,6-cyclohexane-diisocyanate, 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane, etc.

10 Comme exemples de diisocyanates aromatique-aliphatiques, on peut citer, entre autres, les 1,3- et 1,4-xylylène-diisocyanates et leurs mélanges, l' $\omega,\omega'$ -diisocyanato-1,4-diéthylbenzène, les 1,3- et 1,4-bis(1-isocyanato-1-méthyléthyl)benzènes et leurs mélanges, etc.

15 Comme exemples de diisocyanates aromatiques, on peut citer, entre autres, les suivants : m-phénylène-diisocyanate, p-phénylène-diisocyanate, 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate, 2,4- et 2,6-tolylène-diisocyanate, 4,4'-toluidine-diisocyanate, 4,4'-diphénylether-diisocyanate, etc.

20 Comme exemples de polyisocyanates comportant trois groupes fonctionnels ou plus, on peut citer, entre autres, des monomères de type polyisocyanate comme des triisocyanates organiques, par exemple le triphénylméthane-4,4',4"-triisocyanate, le 1,3,5-triisocyanatobenzène, le 2,4,6-triisocyanatotoluène, etc., et des tétraisocyanates 25 organiques, par exemple le 4,4'-diphénylethane-2,2',5,5'-tétraisocyanate, etc.

30 On peut en outre mentionner les dimères, biurets et alphanates dérivés des monomères polyisocyanate mentionnés ci-dessus, les polyisocyanates comportant un cycle de type 2,4,6-oxadiazine-trione, obtenus à partir des monomères

polyisocyanate mentionnés ci-dessus et de dioxyde de carbone, les produits d'addition d'un monomère polyisocyanate et d'un polyol à faible masse molaire, inférieure à 200, comme l'éthylèneglycol, le 5 propylèneglycol, le butylèneglycol, l'hexylèneglycol, le néopentylglycol, le 1,6-hexaneglycol, le 3-méthyl-1,5-pentanediol, le 3,3-diméthylol-heptane, le cyclohexane-diméthanol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le 10 pentaérythritol, le sorbitol, etc., et les produits d'addition de polyéther-polyol, de polyester-polyol, de polyétherester-polyol, de polyesteramide-polyol, de polycarbonate-polyol, de polyhydroxyalcane, d'huile de ricin et de polyuréthane-polyol de masse molaire comprise 15 entre 200 et 5000, etc.

Parmi ceux-ci, on préfère les diisocyanates aliphatiques, les diisocyanates alicycliques et les diisocyanates aromatique-aliphatiques, et surtout les diisocyanates aliphatiques et les diisocyanates aromatique-aliphatiques. On préfère encore davantage, par exemple, des 20 trimères dérivés du 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane-isocyanate (IPDI), les 1,3- et 1,4-bis(1-isocyanato-1-méthyléthyl)benzène (TMXDI), l'hexaméthylène-diisocyanate (HDI) et les produits d'addition de ces 25 monomères et du triméthylolpropane (TMP), etc.

Les polyols que l'on fait réagir avec un polyisocyanate organique englobent les polyols tels que les diols, triols, tétrols et autres polyols supérieurs, utilisés habituellement.

30 Comme exemples de diols, on peut citer, entre autres, les suivants : éthylèneglycol, propanediol, 1,4-butylèneglycol, 1,3-butylèneglycol, 1,2-butylèneglycol, 1,6-hexanediol, néopentylglycol, alkanediols en C<sub>7-22</sub>, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, dipropylèneglycol, 35 cyclohexanediméthanol, alcane-1,2-diols en C<sub>17-20</sub>.

bisphénol A hydrogéné, 1,4-dihydroxy-2-butène, 2,6-diméthyl-1-octène-3,8-diol, bisphénol A, etc.

Comme exemples de triols, on peut citer les suivants : glycérol, 2-méthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propane-5-diol, 2,4-dihydroxy-3-hydroxyméthylpentane, 1,2,6-hexane-triol, 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane, 2,2-bis(hydroxyméthyl)-3-butanol, autres triols aliphatiques en C<sub>8-24</sub>, etc.

Comme exemples de tétrols, on peut citer, entre 10 autres, le tétraméthylol-méthane, le D-sorbitol, le xylitol, le D-mannitol, etc.

En tant que (méth)acrylate à groupe hydroxy, on peut utiliser n'importe quel composé connu de ce type, et par exemple on utilisera avantageusement les suivants : 15 (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle, (méth)-acrylate de 4-hydroxycyclohexyle, (méth)acrylate d'hydroxyéthyle modifié par de la caprolactone, tri(méth)acrylate de pentaérythritol, di(méth)acrylate de triméthylolpropane, 20 di(méth)acrylate de glycérol, etc.

Pour obtenir la composition de résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane utilisée dans la présente invention, à partir des produits de départ mentionnés ci-dessus, on fait réagir un polyisocyanate organique avec un 25 polyol, en présence d'un excès de groupes NCO, le rapport NCO/OH valant de préférence d'environ 1,5 à 10 et mieux encore de 2 à 5, afin d'obtenir un uréthane-isocyanate à groupes terminaux NCO, puis on fait réagir le produit avec un (méth)acrylate à groupe hydroxy, en des proportions 30 telles que le rapport NCO/OH vaut de 0,8 à 1,2 et mieux encore de 0,9 à 1,1, ou bien l'on fait réagir un polyisocyanate organique avec un (méth)acrylate à groupe hydroxy, en des proportions telles que le rapport NCO/OH vaut de 0,8 à 1,2 et de préférence de 0,9 à 1,1.

Les réactions que l'on vient de mentionner peuvent être effectuées à l'aide d'un catalyseur connu, comme du dilaurate de dibutyl-étain, de l'octanoate stanneux, du diacétate de dibutyl-étain, etc., dans les conditions 5 habituelles de réaction mises en oeuvre pour la production de polyuréthanes.

Pour ces réactions, il est préférable d'utiliser des solvants classiques, comme de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle, de l'acétone, du toluène, de la 10 méthyl-isobutyl-cétone, etc., ainsi que des inhibiteurs de polymérisation connus, comme l'hydroquinone, l'éther hydroxyméthylique d'hydroquinone, la mono-t-butyl-hydroquinone (MTBHQ), etc.

La masse molaire moyenne en nombre de la résine de 15 (méth)acrylate de polyuréthane utilisée dans la présente invention vaut en général de 500 à 100.000, de préférence de 700 à 20.000 et mieux encore de 1000 à 10.000. Le nombre moyen de groupes fonctionnels de la résine, c'est-à-dire le nombre de liaisons insaturées dans une molécule, vaut en 20 général au moins 2, de préférence de 6 à 40 et mieux encore de 10 à 30. La concentration des groupes uréthane dans la résine vaut généralement de 0,1 à 10,0 mmol/g, de préférence de 0,5 à 5,0 mmol/g et mieux encore de 0,8 à 3,0 mmol/g.

25 Si la masse molaire moyenne en nombre de la résine de (méth)acrylate de polyuréthane est inférieure à 500, l'adhésivité de la composition de résine obtenue à partir de la résine d'acrylate de polyuréthane a tendance à augmenter, et la dureté des produits durcis a tendance à 30 augmenter. Si cette masse molaire moyenne en nombre est supérieure à 100.000, la dureté du produit durci tend à diminuer, et ce produit devient trop mou. Si le nombre moyen de groupes fonctionnels est inférieur à 2, la dureté du produit durci est également insuffisante. Si la 35 concentration des groupes uréthane est trop faible, la

dureté du produit est insuffisante, et si cette concentration est trop élevée, le produit présente une dureté satisfaisante, mais il devient collant.

On brasse la résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane ainsi obtenue, en y ajoutant ou non un diluant (B) à double liaison polymérisable, et l'on y incorpore les amorceurs et autres adjuvants classiques de polymérisation, comme des accélérateurs de durcissement ou des inhibiteurs de polymérisation, pour obtenir une composition de résine de (méth)acrylate de polyuréthane.

Comme diluant (B) à double liaison polymérisable, utilisé dans la présente invention, on peut utiliser n'importe lequel des diluants connus, et l'on peut mentionner, entre autres, les composés obtenus par amidation ou estérification, avec de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique, d'un composé comportant un groupe amino ou un groupe hydroxy. Les exemples de tels composés englobent des diluants polymérisables monofonctionnels, comme les (méth)acrylate de méthoxy-éthylèneglycol, (méth)acrylate de méthoxy-polyéthylène-glycol, (méth)acrylate de nonylphénoxyéthyle, (méth)-acrylate de 3-chloro-2-hydroxypropyle, (méth)acrylate de phénoxyéthyle, (méth)acrylate de phénoxy-polyéthylène-glycol, (méth)acrylate de méthoxy-polyéthylèneglycol, (méth)acrylate de butoxy-polyéthylèneglycol, (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle, (méth)acrylate d'isobornyle, (méth)acrylate de benzyle, (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, acrylate de dicyclopentadiènyle, (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-phénoxy-propyle, phtalate de 2-(méth)acryloyloxyéthyle et de 2-hydroxyéthyle, mono(méth)acrylate de 3-acryloyloxyglycérol, (méth)acrylate de 2-hydroxybutyle, 2-hydroxy-1-

(méth)acryloyloxy-3-(méth)acryloyloxypropane, mono(méth) de polypropylèneglycol, mono(méth)acrylate de polyéthylène-glycol, mono(méth)acrylate de poly( $\epsilon$ -caprolactone), (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, (méth)acrylate de 5 glycidyle, phosphate de mono-2-(méth)acryloyloxyéthyle, (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de 2,2,3,3-tétrafluoropropyle, (méth)acrylate de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyle, (méth)acrylate de perfluorooctyl-éthyle, (méth)acrylate de dicyclopentényloxyalkyle, (méth)acrylate 10 de dicyclopentényle, (méth)acrylate de tricyclodécyle, (méth)acrylate de tricyclodécyloxyéthyle, (méth)acrylate d'isobornyloxyéthyle, (méth)acrylate de morpholine, N,N'-diméthylacrylamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylpyridine, N-vinylcaprolactame, acrylate-benzoate de néopentylglycol, 15 ester de polymère d'acide acrylique et d'éthoxy-diéthylèneglycol, ester de polymère d'acide acrylique et d'alcool tétrahydrofurfurylique, acrylate du produit d'addition d'un (alkylène en C<sub>6-14</sub>)phénol et d'un oxyde d'alkylène en C<sub>2-4</sub>, acrylate de 2-hydroxy-3-phényloxy-propyle, etc. ; des diluants polymérisables bifonctionnels, 20 comme les di(méth)acrylate de 2,2-diméthyl-3-hydroxy-propionate de 2,2-diméthyl-3-hydroxypropyle, di(méth)-acrylate d'éthylèneglycol, di(méth)acrylate de tétra-éthylèneglycol, di(méth)acrylate de polyéthylèneglycol, 25 di(méth)acrylate de propylèneglycol, di(méth)acrylate de polypropylèneglycol, di(méth)acrylate de 1,4-butanediol, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, ester de polymère d'acide acrylique et de 1,6-hexanediol, di(méth)acrylate de glycérol, di(méth)acrylate de néopentylglycol, ester de 30 polymère d'acide acrylique et de néopentylglycol, ester de polymère d'acide acrylique et d'hydroxypivalate de néopentylglycol, di(méth)acrylate d'hydroxypivalate de néopentylglycol, di(méth)acrylate de produit d'addition d'oxyde d'éthylène et de bisphénol A, di(méth)acrylate de 35 produit d'addition d'oxyde de propylène et de bisphénol A,

di(méth)acrylate de 2,2-bis(hydroxypropoxyphényl)propane, di(méth)acrylate de 2,2-bis(hydroxyéthoxyphényl)propane, di(méth)acrylate de tricyclodécane-diméthylol, produit d'addition d'acide acrylique et de 2,2-bis(glycidyloxyphényl)propane, etc. ; et des diluants polymérisables polyfonctionnels, comme les tri(méth)acrylate de triméthylolpropane, tri(méth)acrylate de tris-hydroxyéthyltriméthylolpropane, tri(méth)acrylate de pentaérythritol, tétra(méth)acrylate de pentaérythritol, hexa(méth)acrylate de dipentaérythritol, tri(méth)acrylate de tétraméthylolméthane, tétra(méth)acrylate de tétraméthylolméthane, isocyanurate de tris(acryloyle), tri(méth)acrylate d'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), tri(méth)acrylate d'isocyanurate de tris(hydroxypropyle), trimellitate de triallyle, isocyanurate de triallyle, etc. Parmi ceux-ci, on préfère le tri(méth)acrylate de pentaérythritol, le tétra(méth)acrylate de pentaérythritol et l'hexa(méth)acrylate de dipentaérythritol.

Les diluants (B) à double liaison polymérisable que l'on préfère sont ceux qui n'affectent pas de façon défavorable l'ajustement de la dureté du produit durci, de l'adhésivité de la composition de résine, de sa réactivité, de la résistance aux intempéries, de la résistance chimique et des autres propriétés physiques. Les proportions de résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane et de diluant (B) dans le mélange se situent de préférence dans l'intervalle allant de 60 à 100 % en poids de résine de (méth)acrylate de polyuréthane pour 0 à 40 % en poids de diluant, et mieux encore, de 80 à 90 % en poids de résine de (méth)acrylate de polyuréthane pour 10 à 20 % en poids de diluant.

L'amorceur de polymérisation utilisable dans la présente invention peut être choisi parmi les peroxydes organiques habituels, en fonction du cycle de moulage et de la température de moulage envisagée. Comme amorceurs que

l'on peut incorporer dans la composition de résine, on peut citer, entre autres, les suivants : 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane (DTBPH), 1,3-bis(t-butylperoxy-isopropyl)benzène, perbenzoate de t-butyle (TBPB), 5 peroctoate de t-butyle (TBPO), perbenzoate de t-hexyle (THPB), peroctoate de t-hexyle (THPO), 1,1-bis(t-hexylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, peroctoate de t-amyle (TAPO), et t-butyl-percarbonate d'isopropyle (TBPIC). Pour la présente invention, on peut choisir au moins l'un de ces 10 amorceurs, en fonction de la vitesse de durcissement souhaitée, et on en incorpore en général de 0,3 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids de résine. Outre l'amorceur de polymérisation, on peut aussi utiliser un accélérateur de durcissement. Comme exemples d'accélérateurs de durcissement, on peut citer des composés 15 organométalliques du cobalt, du cuivre ou du manganèse, comme les octoates, naphténates et acétylacétonates de ces métaux. On peut utiliser un seul de ces composés ou un mélange de ces composés, et on en incorpore en général de 20 20 à 200 ppm dans la composition de résine.

On peut utiliser, comme inhibiteur de polymérisation, un ou plusieurs des composés suivants : parabenzoquinone (PBQ), mono-t-butyl-hydroquinone (MTBHQ), di-t-butyl-hydroxytoluène (BHT), hydroquinone (HQ), t-butyl-catéchol (TBC), etc.

Pour améliorer la l'adhésivité de la feuille de préimprégné de la présente invention, on peut incorporer, dans la composition de résine, des résines thermoplastiques qui sont solides à la température ordinaire, comme de 30 l'acétobutyrate de cellulose, de la nitrocellulose, de l'éthylcellulose, de la butylcellulose, de l'acétylcellulose, un copolymère d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle, etc.

On peut conférer à la composition de résine de la 35 présente invention des propriétés antibactériennes et

antifongiques, en incorporant des agents antimicrobiens dans la composition de résine, en une proportion d'environ 0,1 à 5,0 parties en poids pour 100 parties en poids de résine. Comme agents antimicrobiens, on peut utiliser 5 n'importe lequel des agents antimicrobiens organiques ou minéraux habituellement utilisés.

Dans la composition de résine de la présente invention, on peut aussi incorporer un lubrifiant interne, pourvu que cela n'affecte pas de façon nuisible les 10 propriétés de la résine, en une proportion d'environ 0,01 à 10,0 parties en poids pour 100 parties en poids de résine. Comme lubrifiant interne, on peut mentionner les savons métalliques comme le stéarate de zinc et le stéarate de calcium, les composés organiques fluorés, les dérivés 15 d'acide phosphorique, etc.

En plus des adjuvants mentionnés ci-dessus, on peut utiliser, si nécessaire, d'autres adjuvants comme un inhibiteur d'oxydation, un absorbeur UV, un inhibiteur d'hydrolyse, un agent épaisseur, un plastifiant, un 20 agent de glissement, un tensio-actif, etc.

On peut ajuster la viscosité de la composition de résine utilisée dans la présente invention en incorporant dans la résine divers ingrédients. Il est préférable que la viscosité d'une solution à 60 % p/v de résine dans de 25 l'acétate d'éthyle se situe, à 25°C, dans l'intervalle allant de 30 à 50.000 mPa.s, et mieux encore, dans l'intervalle de 50 à 10.000 mPa.s.

On peut obtenir une feuille de préimprégné, par exemple en imprégnant un matériau à imprégner, y compris du 30 papier comme un papier au titane, un non-tissé, du bois, un panneau de particules, etc., avec la composition de résine de la présente invention, préparée selon un procédé classique. La quantité de composition de résine incorporée dans la feuille de préimprégné représente de 20 à 80 %, et 35 de préférence de 30 à 60 %, du poids de la feuille de

préimprégné. Si la proportion de composition de résine incorporée est plus faible, les caractéristiques de surface et la résistance à l'abrasion du produit durci sont médiocres. D'autre part, si la quantité incorporée est plus 5 élevée, on observe souvent des projections de composition de résine hors des motifs de la feuille, lors du moulage par compression ou par injection, ce qui donne bien entendu un produit non commercialisable.

On peut faire durcir la feuille de préimprégné de 10 la présente invention, par moulage à chaud et sous pression, comme un matériau thermodurcissable renforcé par des fibres de verre tel que les SMC, BMC et TMC, et par exemple sous une pression de 0,1 à 12 MPa et à une température de 70°C à 160°C, et l'on peut obtenir ainsi un 15 produit durci multicolore.

On peut faire durcir la feuille de préimprégné sous la seule action de la chaleur, et la mouler ensuite par compression pour obtenir une feuille durcie.

#### **Exemples**

20 Les exemples suivants illustrent la présente invention de façon plus détaillée, mais sans la limiter. Dans ces exemples, les parties sont des parties en poids.

##### **1) Synthèse d'une résine de (méth)acrylate de polyuréthane**

###### **Exemple de synthèse 1**

25 Dans un réacteur, on introduit 200,1 g de produit d'addition IPDI/TMP (Takenate D-140NL, produit de Takeda Chemical Industries, Ltd.) et 125 g d'acétate d'éthyle, et l'on chauffe le mélange à 40-50°C pour en faire une solution. On ajoute à cette solution 0,12 g de MTBHQ et 30 0,08 g de dilaurate de dibutyl-étain, et l'on maintient à 50°C la température du mélange. On y ajoute goutte à goutte, en 30 minutes environ, 265,3 g de triacrylate de pentaérythritol (M-305, produit de Toagosei Chemical Industries, Ltd.), et l'on fait réagir le tout pendant 6 35 heures environ, tout en maintenant la température de

réaction à 55-65°C, jusqu'à ce que la bande d'absorption du groupe isocyanate à 2250 cm<sup>-1</sup> ait disparu du spectre IR, puis on ajoute 240 g d'acétate d'éthyle. On obtient un acrylate de polyuréthane (a) présentant les propriétés 5 indiquées dans le Tableau 1.

Exemple de synthèse 2

Dans un réacteur, on introduit 365,4 g de trimère d'IPDI (VESTANAT T-1890, produit de Hüls Aktiengesellschaft) et 309,5 g d'acétate d'éthyle, et l'on 10 chauffe le mélange à 40-50°C pour en faire une solution. On y ajoute 0,37 g de MTBHQ et 0,25 g de dilaurate de dibutyl-étain, tout en maintenant à 50°C la température du mélange. On y ajoute ensuite goutte à goutte, en 30 minutes environ, 15 871,8 g de triacrylate de pentaérythritol (M-305, Toagosei Chemical Industries, Ltd.), et l'on fait réagir le tout pendant 6 heures environ, tout en maintenant à 55-65°C la température de réaction, jusqu'à ce que la bande d'absorption du groupe isocyanate à 2250 cm<sup>-1</sup> ait disparu du spectre IR. On obtient ainsi un acrylate de polyuréthane 20 (b) présentant les propriétés indiquées dans le Tableau 1.

Exemple de synthèse 3

Dans un réacteur, on introduit 511,5 g de trimère d'IPDI (VESTANAT T-1890, produit de Hüls Aktiengesellschaft) et 325,9 g d'acétate d'éthyle, et l'on 25 chauffe le mélange à 40-50°C pour en faire une solution. On y ajoute 0,3 g de MTBHQ, 530,7 g de triacrylate de pentaérythritol (M-305, produit de Toagosei Chemical Industries, Ltd.) et 0,07 g de dilaurate de dibutyl-étain. On fait réagir le mélange résultant à 55-65°C pendant 2 30 heures. On y ajoute 130 g d'acétate d'éthyle, 31,3 g de triméthylolpropane et 0,07 g de dilaurate de dibutyl-étain, et l'on poursuit la réaction à 55-65°C pendant 2 heures. On ajoute au mélange réactionnel 230 g de triacrylate de pentaérythritol (M-305) et 0,12 g de dilaurate de dibutyl- 35 étain, et l'on poursuit la réaction pendant 6 heures

environ, tout en maintenant la température de réaction à 55-65°C, jusqu'à ce que la bande d'absorption du groupe isocyanate à 2250  $\text{cm}^{-1}$  ait disparu du spectre IR. On obtient ainsi un acrylate de polyuréthane (c) présentant 5 les propriétés indiquées dans le Tableau 1.

Exemple de synthèse 4

Dans un réacteur, on introduit 243,6 g de trimère d'IPDI (VESTANAT T-1890, produit de Hüls Aktiengesellschaft) et 220 g d'acétate d'éthyle, et l'on 10 chauffe le mélange à 40-50°C pour en faire une solution. On y ajoute 0,16 g de MTBHQ et 0,10 g de dilaurate de dibutyl-étain, tout en maintenant à 50°C la température du mélange. On y ajoute ensuite goutte à goutte, en 30 minutes environ, 273,7 g de diméthacrylate de glycérol (Light Ester G-101P, 15 un produit de Kyoeisha Chemical Co., Ltd.), et l'on fait réagir le tout pendant 6 heures environ, à 55-65°C, jusqu'à ce que la bande d'absorption du groupe isocyanate à 2250  $\text{cm}^{-1}$  ait disparu du spectre IR, puis on ajoute 279,5 g d'acétate d'éthyle. On obtient ainsi un méthacrylate de 20 polyuréthane (d) présentant les propriétés indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Caractéristiques et propriétés physiques des résines (a), (b), (c) et (d) de (méth)acrylate de polyuréthane

Résine	(a)	(b)	(c)	(d)
Masse molaire moyenne en nombre	2300	2250	5350	1450
Nombre moyen de groupes fonctionnels (F)	9	9	18	6
Teneur en groupes uréthane (mmol/g)	1,1	1,33	1,68	2,08
Teneur en matières non-volatiles (%)	50	80	60	50
Viscosité (mPa.s/25°C)	110	1120	2700	100
Collant-sec (adhésivité)*1	Δ	Δ	0	Δ
Dureté au crayon après durcissement*2	6H	7H	5H	2H

5

(Note) \*1 : collant-sec à 25°C

0 : non-collant

Δ : sec au toucher, mais collant

X : collant au toucher

10 \*2 : dureté au crayon après durcissement

On ajoute 3 parties d'un photoamorceur (1-hydroxycyclohexyl-phényl-cétone) à 100 parties d'acrylate d'uréthane. Sur une surface de verre, on étale une couche 15 de cette composition de résine, épaisse de 100 µm. Après évaporation du solvant et durcissement sous l'action d'une lampe à vapeur de mercure haute pression, (80 W/cm), on mesure la dureté au crayon du produit durci.

Exemple 1

20 On prépare une composition de résine d'acrylate de polyuréthane, à partir de 100 parties de résine d'acrylate de polyuréthane obtenue dans l'exemple de synthèse 2, 9,5

parties d'hexaacrylate de dipentaérythritol et 9,5 parties d'acétobutyrate de cellulose (CAB).

On ajoute à cette composition de résine 1 partie de DTBPH et 0,01 partie de MTBHQ, et l'on obtient ainsi la 5 résine destinée à l'imprégnation. Avec cette résine, on imprègne un papier au titane (120 g/m<sup>2</sup>) portant des motifs, la quantité de résine d'imprégnation représentant 45 % du poids du papier. Le papier imprégné de cette résine est facile à manipuler lors des opérations de coupe et 10 d'introduction dans un moule.

On chauffe respectivement à 135 et 145°C les parties supérieure et inférieure d'un moule, et l'on place la feuille imprégnée à l'endroit prévu dans la partie inférieure, puis on dépose par-dessus une couche de SMC 15 (Polymal Mat YEM-1364, produit de Takeda Chemical Industries Ltd.). Le SMC utilisé dans cet exemple est un matériau utilisé couramment comme plateau étanche à l'eau. On ferme le moule et on effectue le moulage du SMC dans les conditions habituelles. Les motifs présents sur le produit 20 résultant ne font apparaître aucun glissement ni aucune rupture de la feuille, et leur éclat est excellent.

#### Exemple 2

Pour obtenir une résine pour imprégnation, on ajoute 1 partie de TBPO et 0,01 partie de MTBHQ à la 25 composition de résine préparée selon l'exemple 1. On imprègne de cette résine un papier au titane (120 g/m<sup>2</sup>) portant des motifs, la quantité de résine d'imprégnation représentant 45 % du poids du papier. Le papier imprégné de cette résine est facile à manipuler lors des opérations de 30 coupe et d'introduction dans un moule.

On chauffe à 90°C les parties supérieure et inférieure d'un moule et l'on place la feuille imprégnée à l'endroit prévu dans la partie inférieure. On dépose ensuite par-dessus un SMC (Selecty Mat R-101, produit de 35 Takeda Chemical Industries Ltd.) qui peut durcir à 90°C,

puis on ferme le moule et l'on moule ce SMC dans les conditions habituelles. Les motifs présents sur le produit résultant ne font apparaître aucun glissement, ni aucune rupture de la feuille, et leur éclat est excellent.

5 Exemple de référence 1

On ajoute à 100 parties de résine de polyester insaturé 15 parties de résine de phtalate de diallyle, ainsi que 2 parties de 1,1-bis(t-hexylperoxy)3,3,5-triméthyl-cyclohexane, en tant qu'amorceur, puis on 10 imprègne du papier au titane (120 g/m<sup>2</sup>) avec ce mélange de résines, pour obtenir une feuille de préimprégné, selon le procédé habituel. On chauffe les parties supérieure et inférieure d'un moule, respectivement à 135°C et 145°C, et 15 l'on place la feuille imprégnée de résine à l'endroit prévu dans la partie inférieure du moule, puis on dépose par-dessus un SMC (Polymal Mat YEM-1364, produit de Takeda Chemical Industries Ltd.). Une partie des motifs présents sur le produit résultant fait apparaître des glissements et 20 des ruptures de la feuille, et ce produit n'est pas commercialisable.

Résultats des essais

On évalue les articles moulés obtenus dans les Exemples 1 et 2 et dans l'Exemple de référence 1, d'après les critères suivants, et les résultats des essais sont 25 rassemblés dans le Tableau 2.

1) Aptitude au moulage

Il s'agit de savoir si la feuille imprégnée se maintient ou non dans sa position initiale, si cette feuille glisse ou se rompt, et si la matière plastique 30 renforcée de fibres recouvre ou non l'ensemble des motifs de la feuille.

O : bon

Δ : on observe un certain glissement

X : mauvais

## 2) Eclat

On compare l'éclat de la surface d'un motif avec celui de la surface de la matière plastique renforcée de fibres (FRP).

- 5            O : éclat supérieur à celui de la surface de FRP  
               Δ : éclat équivalent à celui de la surface de FRP  
               X : éclat inférieur à celui de la surface de FRP

## 3) Résistance à l'abrasion

On effectue cet essai à l'aide d'un appareil 10 Washability Tester (amplitude maximale : 30 cm ; fréquence : 37 cycles/min ; aire d'abrasion : 11 x 17 cm<sup>2</sup>). On installe une brosse en nylon dans la partie de l'appareil servant à étudier l'abrasion, et l'on frotte avec la brosse la partie du produit portant les motifs, en 15 effectuant 500 mouvements de va-et-vient sous une charge de 3,1 kg, et l'on évalue l'aspect des motifs présents sur le produit moulé obtenu.

- 20            O : on n'observe aucune exposition du papier au titane  
               Δ : on observe un décollement partiel des motifs et une exposition partielle du papier au titane  
               X : sur toute la surface, on observe un décollement des motifs et une exposition du papier au titane

- 25            4) Dureté au crayon : mesurée selon la norme JIS K-5400  
               5) Résistance aux agents chimiques

Sur la surface des motifs, on dépose 1 ml d'une solution à 3 % d'acide chlorhydrique et 1 ml d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium. Une heure après, on 30 essuie ces produits chimiques et l'on observe les surfaces.

- 35            O : aucun changement  
               Δ : on observe des fissures et des boursouflures, peu nombreuses et petites  
               X : on observe nettement des fissures et des boursouflures

Tableau 2

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple de référence 1
Aptitude au moulage	0	0	X
Eclat	0	0	Δ
Résistance à l'abrasion	0	0	Δ
Dureté au crayon	4H	4H	3H
Résistance aux agents chimiques	0	0	0

La feuille de préimprégné de la présente invention 5 peut être moulée avec, déposé par dessus, un morceau d'une autre matière à mouler comme un SMC ou une matière analogue, par moulage à chaud et sous pression, pour donner un article moulé qui possède une surface brillante et une résistance élevée à l'abrasion, ainsi que d'excellentes 10 propriétés antifongiques, et qui résiste très bien aux agents chimiques.

**REVENDICATIONS**

1. Feuille de préimprégné, caractérisée en ce qu'elle comporte un matériau de base imprégné d'une 5 composition de résine de (méth)acrylate de polyuréthane.

2. Feuille de préimprégné conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que la composition de résine de (méth)acrylate de polyuréthane contient une résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane, ou bien une 10 résine (A) et un diluant (B) à double liaison polymérisable.

3. Feuille de préimprégné conforme à la revendication 2, caractérisée en ce que la résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane est une résine dont la masse 15 molaire moyenne en nombre vaut de 500 à 100.000, qui contient en moyenne 2 groupes fonctionnels ou plus par molécule, et dont la teneur en groupes uréthane vaut de 0,1 à 10,0 mmol/g.

4. Feuille de préimprégné conforme à la 20 revendication 2, caractérisée en ce que la résine (A) de (méth)acrylate de polyuréthane est une résine dont la masse molaire moyenne en nombre vaut de 700 à 20.000, qui contient en moyenne de 6 à 40 groupes fonctionnels par molécule, et dont la teneur en groupes uréthane vaut de 0,5 25 à 5,0 mmol/g.

5. Feuille de préimprégné conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le matériau de base à imprégner est du papier au titane ou un non-tissé.

6. Article moulé, caractérisé en ce qu'on l'obtient 30 en superposant une feuille de préimprégné conforme à la revendication 1 et une matière à mouler thermodurcissable, et en moulant ensuite le tout en une seule pièce.

7. Article moulé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la matière à mouler thermodurcissable 35 est une matière plastique renforcée par des fibres.