

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 877.910

Classif. Internat.:

C08G/C08L

Mis en lecture le:

28 -01- 1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle :

Vu le procès-verbal dressé le 26 juillet 1979 à 15 h. 10

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : SNIA VISCOSA SOCIETA
NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A.,
18, via Montebello, Milan (Italie),

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Résines de polyesters insaturés, non inhibées
par l'oxygène de l'air, leur préparation et leurs utilisations,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Italie le 26 juillet 1978, n° 26109 A/78

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 28 janvier 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

L. SALPETEUR
Directeur

"Cas 156"
BELGIQUE

87910

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par :

Société dite : SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.P.A.

pour :

Résines de polyesters insaturés, non inhibées
par l'oxygène de l'air, leur préparation et
leurs utilisations.

Faisant l'objet d'une demande de brevet ITALIE
du 26 Juillet 1978 n° 26109 A/78 au même nom.

La présente invention se rapporte à de nouvelles résines de polyesters insaturés, à leur préparation et à leurs utilisations, résines qui ne sont pas de propriétés collantes superficielles persistantes.

5 On sait que lors du durcissement des résines de polyesters insaturés, l'oxygène atmosphérique a un effet d'inhibition sur la réticulation qui se produit par un mécanisme radicalaire. Ce phénomène est plus ou moins marqué selon la nature de la résine. Pour de nombreuses résines de polyesters insaturés, cette inhibition a pour conséquence que la surface exposée à l'air conserve des propriétés collantes qui persistent même après de nombreux mois. Ces propriétés collantes sont d'autant plus accentuées que le corps en résine est plus mince. Le phénomène est particulièrement gênant à l'utilisation des résines de polyesters insaturés (polyesters renforcés par des fibres de verre), car les propriétés collantes des articles manufacturés provoquent des difficultés lorsqu'on veut les mettre en pile, elles provoquent l'adhérence des poussières en surface et se manifestent par d'autres inconvénients.

Le remède connu à ces inconvénients consiste à utiliser, comme additifs aux polyesters insaturés, des paraffines solides à température ambiante. Mais les paraffines amoindrissent l'adhérence entre les couches de résines au point qu'elles se séparent, particulièrement sous les contraintes de fatigue.

La demanderesse a maintenant constaté avec surprise que l'addition de certains composés à des résines de polyesters insaturés supprimait l'inhibition, par l'oxygène atmosphérique, décrite ci-dessus, et conduisait à des résines qui, après durcissement, ne collent pas en surface et n'ont donc pas les inconvénients décrits.

L'invention concerne donc en premier lieu des résines de polyesters insaturés qui ne sont pas sujettes à l'inhibition par l'oxygène atmosphérique et qui ne présentent donc pas des propriétés collantes résiduelles persistantes en surface, ces résines se caractérisant en ce qu'elles contiennent au moins un composé répondant à la formule :



(1)

dans laquelle :

R représente un radical aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé contenant de 11 à 46 atomes de carbone,

5 éventuellement substitué, et

X représente un groupe $\begin{smallmatrix} O \\ | \\ -C- \end{smallmatrix}$ ou $-CHR'-$,

R' représentant un atome d'hydrogène, un radical aliphatique ou cycloaliphatique,

10 ledit composé présentant un point de fusion supérieur à 30°C et de préférence compris entre 40 et 140°C.

Le composé répondant à la formule (1) possède à la fois un caractère hydrophile (dû au groupe XOH) et un caractère lipophile (dû à la longue chaîne hydrocarbonée alipha-

15 tique).

Les résines de polyesters contenant ce composé ne présentent pas, dans les produits renforcés par fibres de verre qu'on prépare à partir de ces résines, l'inconvénient d'une adhérence insuffisante entre les couches.

20 De préférence, les composés répondant à la formule (1) sont présents dans les résines de polyesters insaturés en quantité de 0,01 à 10 %, plus spécialement de 0,1 à 8 % et mieux encore de 0,2 à 5 % du poids de la résine.

Parmi les composés qui répondent à la formule (1),
25 on peut utiliser par exemple, mais non exclusivement : lorsque X représente $\begin{smallmatrix} O \\ | \\ -C- \end{smallmatrix}$, les acides stéarique, palmitique,

laurique, myristique, arachidique, béhénique, lignocérique et analogues ;

30 lorsque X représente $-CHR'-$, les alcools cétylique, stéarylique, pentadécylrique, le dicaprylcarbinol, le diundécylcarbinol et les composés analogues.

L'invention comprend également un procédé de préparation de résines de polyesters insaturés non sujettes à
35 l'inhibition par l'oxygène atmosphérique et qui ne présentent donc pas des propriétés collantes résiduelles persistantes en surface après durcissement en présence d'inducteurs radicalaires, ce procédé se caractérisant en ce que

l'on ajoute au moins un composé répondant à la formule (1) ci-dessus, à une température comprise entre 10 et 180°C, à la résine alkyde avant l'addition du monomère insaturé.

Conformément à l'invention, un autre procédé de préparation de résines de polyesters insaturés non sujettes à l'inhibition par l'oxygène atmosphérique et qui ne manifestent pas des propriétés collantes résiduelles persistantes en surface, se caractérise en ce que l'on ajoute au moins un composé répondant à la formule (1) ci-dessus, à une température comprise entre 0 et 180°C, directement dans la composition de résine contenant le monomère insaturé.

Dans la mise en oeuvre de l'un ou l'autre des procédés selon l'invention, la quantité du composé de formule (1) est de préférence, comme on l'a déjà dit, de 0,1 à 8 % et mieux encore de 0,2 à 5 % du poids de la résine de polyester insaturé.

Parmi les résines de polyesters insaturés qu'on peut utiliser conformément à l'invention, on citera celles obtenues par réaction des acides dicarboxyliques ou anhydrides d'acides dicarboxyliques usuels avec les glycols usuels, et addition subséquente des monomères insaturés couramment utilisés à cet effet.

Le composant acide peut consister par exemple en acide fumarique, isophtalique, adipique, azélaïque, en anhydride phtalique, maléique, tétrahydrophtalique ; le composant glycol peut consister en éthylène-glycol, propylène-glycol, diéthylène-glycol, dipropylène-glycol, en un polyoxyéthylène-glycol, en un polyoxypropylène-glycol, en le butane-diol, le pentane-diol, l'hexane-diol.

Les monomères insaturés sont les monomères vinyliques ou allyliques habituels et par exemple le styrène, le vinyltoluène, l'alpha-méthylstyrène, le divinylbenzène, le phtalate de diallyle et les monomères analogues.

Les conditions de réaction ainsi que les proportions relatives des divers composants de la réaction sont les mêmes que dans la technique antérieure.

On utilise également des inhibiteurs de polymérisation de types courants, à savoir l'hydroquinone, la benzoqui-

none, la méthylhydroquinone, la tart.-butylhydroquinone.

L'invention comprend également l'utilisation des résines de polyesters insaturés contenant au moins un composé de formule (1) selon l'invention, dans des résines renforcées, en particulier dans l'industrie des résines de polyesters renforcées par des fibres de verre, ainsi que dans l'industrie des résines non renforcées, en particulier dans la fabrication de boutons.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

On prépare sous agitation une résine de polyester insaturé à partir de :

1170 parties d'anhydride maléique,
450 parties d'anhydride phtalique,
450 parties de propylène-glycol, et
1200 parties de dipropylène-glycol.

La réaction est effectuée en atmosphère de gaz inerte à 200°C.

On arrête la réaction en refroidissant le mélange lorsque la résine atteint un indice d'acide de 45 mg KOH/g de résine.

On ajoute à 180°C, toujours sous agitation, 0,64 partie d'hydroquinone.

On ajoute ensuite à 120°C 43 parties d'acide palmitique et, finalement, on ajoute à 110°C 1285 parties de styrène.

On obtient ainsi une résine présentant une viscosité de 500 cPo à 25°C, laquelle, durcie à l'aide d'un peroxyde selon les techniques connues, est dépourvue de propriétés collantes en surface.

EXEMPLE 2

On utilise 1 partie d'une résine de polyester insaturé préparée comme décrit dans l'exemple 1 à partir de :

88 parties d'anhydride maléique,
15 parties d'anhydride phtalique, et
106 parties de diéthylène-glycol,

et qui contient :

82 parties de styrène, et

0,03 partie d'hydroquinone.

On ajoute sous agitation à la résine qui n'a pas encore durci, et en maintenant à 25°C,

5 parties d'acide stéarique, et

5 parties d'alcool cétylique,

et on chauffe le mélange, toujours sous agitation, à 70°C jusqu'à dissolution complète.

On obtient ainsi une résine présentant une viscosité de 500 cPo à 25°C et qui, durcie à l'aide d'un inducteur radicalaire selon des techniques connues, ne colle pas en surface.

EXEMPLE 3

On utilise 2000 parties d'une résine de polyester insaturé préparée comme décrit dans l'exemple 1 à partir de : 1170 parties d'anhydride maléique,

450 parties d'anhydride phthalique, et

2010 parties de dipropylène-glycol,

et qui contient :

0,97 partie d'hydroquinone et

1450 parties de styrène.

On ajoute à cette résine 40 parties d'alcool cétylique sous agitation et on chauffe le mélange à 60°C jusqu'à dissolution complète.

On obtient ainsi une résine présentant une viscosité de 500 cPo à 25°C et qui, durcie selon des techniques connues, ne colle pas en surface.

EXEMPLE 4

On prépare de la manière habituelle un stratifié constitué de :

70 parties de mat de mèches coupées n° 450 (4 couches), et

180 parties de la résine de polyester préparée dans l'exemple 3 et catalysée par :

0,95 partie en volume d'octanoate de cobalt à 6 %, et

1,6 partie en volume de peroxyde de méthyléthylcétone à 50%.

Au bout d'1 heure 30, le produit ne colle plus en surface.

EXEMPLE 5

On prépare de la manière habituelle un stratifié constitué de :

- 70 parties de mat de mèches coupées n° 450 (4 couches), et
- 5 160 parties de la résine de polyester préparée dans l'exemple 3, mais sans alcool cétylique, catalysée par :
- 0,95 partie en volume d'octanoate de cobalt à 6 %, et
- 1,6 partie en volume de peroxyde de méthyléthylcétone à 50%.

La surface reste collante au bout de 10 jours.

10

EXEMPLE 6

- On prépare de la manière habituelle 4 stratifiés de 20 x 20 x 0,3 cm constitués de 30 % de mat de mèches coupées n° 450 (4 couches) et 70 % de la résine de polyester de l'exemple 3, catalysée par 0,6 % d'octanoate de cobalt à 6 %
- 15 et 0,5 % de peroxyde de méthyléthylcétone à 50 %.

Les deux premiers stratifiés sont effectivement préparés avec la résine de l'exemple 3, mais non additionnée d'alcool cétylique ; les deux autres sont préparés à partir de la même résine contenant l'alcool cétylique.

20

- Les deux premiers stratifiés ne contenant pas d'alcool cétylique sont couchés l'un sur l'autre avec une surface de contact de 50 cm² (2,5 x 20 cm) et collés à l'aide de la résine de l'exemple 3 sans alcool cétylique, catalysée par 0,6 % d'octanoate de cobalt à 6 % et 0,5 % de peroxyde
- 25 de méthyléthylcétone à 50 %.

L'assemblage des deux plaques collées est soumis à une charge uniforme de 20 kg jusqu'à durcissement.

30

- On opère de même avec les plaques préparées avec la résine contenant l'alcool cétylique. Mais le collage est
- réalisé dans ce cas avec la résine de l'exemple 3 contenant de l'alcool cétylique.

Sur les deux assemblages obtenus, on prépare des éprouvettes de 20 x 2,5 cm dont la grande dimension est perpendiculaire à la dimension principale de la surface collée.

35

- Les éprouvettes ainsi obtenues sont soumises à épreuve de traction au dynamomètre Instron 1195. On observe une charge de rupture moyenne de 72 kg/cm² pour les éprouvettes contenant de l'alcool cétylique comme pour celles qui n'en contiennent pas.

REVENDECATIONS

1. Résines de polyesters insaturés non inhibées par l'oxygène atmosphérique et qui ne présentent pas de propriétés collantes persistantes en surface, ces résines se caractérisant en ce qu'elles contiennent au moins un composé répondant à la formule :



dans laquelle :

R représente un radical aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou insaturé en contenant de 11 à 46 atomes de carbone, éventuellement substitué, et

X représente un groupe $\begin{smallmatrix} O \\ | \\ -C- \end{smallmatrix}$ ou $-CHR'-$,

R' représentant un atome d'hydrogène, un radical aliphatique ou cycloaliphatique, ledit composé présentant un point de fusion supérieur à 30°C.

2. Résines de polyesters selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé de formule (1) a un point de fusion de 40 à 140°C.

3. Résines de polyesters selon la revendication 1, caractérisées en ce que le ou les composés de formule (1) sont présents en quantité de 0,01 à 10 % du poids de la résine.

4. Résines de polyesters selon la revendication 3, caractérisées en ce que le ou les composés de formule (1) sont présents en quantité de 0,2 à 5 % du poids de la résine.

5. Résines de polyesters selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé de formule (1) est l'acide palmitique ou l'acide stéarique.

6. Résines de polyesters selon la revendication 1, caractérisées en ce que le composé de formule (1) est l'alcool cétylique.

7. Résine de polyester insaturé : selon la revendication 1, obtenue à partir de l'anhydride maléique, de l'anhydride phthalique, du propylène-glycol, du dipropylène-glycol et du styrène, caractérisées en ce qu'elle contient en tant que composé de formule (1) l'acide palmitique.

8. Résine de polyester selon la revendication 1, obtenue à partir de l'anhydride maléique, de l'anhydride

phthalique, du diéthylène-glycol ou du styrène, caractérisée en ce que le composé de formule (1) consiste en un mélange d'acide stéarique et d'alcool cétylique.

5 9. Résine de polyester selon la revendication 1, obtenue à partir de l'anhydride maléique, de l'anhydride phthalique, du dipropylène-glycol et du styrène, caractérisée en ce que le composé de formule (1) est l'alcool cétylique.

10 10. Procédé de préparation des résines de polyesters insaturés selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on ajoute au moins un composé de formule (1) à une température comprise entre 10 et 180°C, à la résine alkyde avant addition du monomère insaturé.

15 11. Procédé de préparation des résines de polyesters insaturés selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on ajoute au moins un composé de formule (1), à une température comprise entre 0 et 180°C, directement à la composition de résine contenant le monomère insaturé.

20 12. Utilisation des résines de polyesters selon la revendication 1 dans la fabrication de produits résineux renforcés.

13. Utilisation selon la revendication 12 dans la fabrication de produits en résines de polyesters renforcées par des fibres de verre.

25 14. Utilisation des résines de polyesters insaturés selon la revendication 1 dans la fabrication de produits résineux non renforcés.

BRUXELLES, le 26 juillet 1979

P. Pon. de Société dite: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE INDUSTRIA

P. Pon. du Bureau GEVERS
société anonyme

Applicazioni Viscosa S.p.A.