



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 657 624 A5

 ⑤ Int. Cl.⁴: C 08 G 18/42
 C 08 G 18/68
 C 08 L 67/06

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
 Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 6602/82 ⑳ Date de dépôt: 12.11.1982 ⑳ Priorité(s): 12.11.1981 US 320282 ㉔ Brevet délivré le: 15.09.1986 ④⑤ Fascicule du brevet publié le: 15.09.1986	⑦③ Titulaire(s): Ashland Oil, Inc., Ashland/KY (US) ⑦② Inventeur(s): Dunnavant, William R., Columbus/OH (US) Field, Richard E., Columbus/OH (US) Borgnaes, Dan, Westerville/OH (US) ⑦④ Mandataire: Roland Nithardt, Yverdon
--	--

⑤④ Procédé d'obtention d'une composition résineuse thermodurcissable.

⑤⑦ Le procédé porte sur l'obtention de compositions résineuses thermodurcissables présentant une grande résistance aux chocs. Une telle composition comprend un polyester oligomère couplé à un polyisocyanate organique, ce polyester ayant un poids moléculaire calculé de 100 à 800, et se terminant par un groupe hydroxyle à une extrémité et un groupe vinylique à l'autre. Ce polyester est préparé par une réaction d'addition amorcée catalytiquement entre un anhydride d'acide dicarboxylique, notamment l'anhydride maléique ou un mélange d'anhydride maléique et phthalique dans lequel l'anhydride maléique constitue la majeure partie, et un oxyde d'alkylène de bas poids moléculaire, les radicaux maléates de ce polyester étant pratiquement complètement isomérisés en radicaux fumarates correspondants.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une composition résineuse thermodurcissable, caractérisé en ce que cette composition comprend un polyester oligomère couplé à un polyisocyanate organique, ce polyester ayant un poids moléculaire calculé de 200 à 800 et se terminant par un groupe hydroxyle à l'une de ses extrémités et par un groupe vinylique à l'autre, en ce que le polyisocyanate et le polyester sont combinés par couplage de façon à obtenir un rapport NCO/OH de 0,8 à 1,2, et en ce que ce polyester est préparé par une réaction d'addition amorcée catalytiquement entre un anhydride d'acide dicarboxylique, choisi dans le groupe comprenant l'anhydride maléique ainsi qu'un mélange d'anhydride maléique et phthalique dans lequel l'anhydride maléique constitue la majeure partie, et entre un oxyde d'alkylène de bas poids moléculaire, en présence d'acide méthacrylique ou d'acide acrylique en tant qu'amorceur, les radicaux maléates de ce polyester étant pratiquement complètement isomérisés en radicaux fumarates correspondants.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester et le polyisocyanate sont combinés par couplage de façon à obtenir un rapport NCO/OH de 1:1 environ.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'amorceur est l'acide méthacrylique et que le polyester a un poids moléculaire calculé compris entre 300 et 500.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'amorceur est l'acide acrylique et que le polyester a un poids moléculaire calculé compris entre 300 et 500.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde d'alkylène est de l'oxyde de propylène.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'anhydride d'acide dicarboxylique est l'anhydride maléique.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyisocyanate est un diisocyanate.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diisocyanate est un diisocyanate aromatique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le diisocyanate aromatique est du diisocyanate de toluène ou de diphenyle de méthyle.

10. Utilisation d'un produit obtenu par le procédé selon la revendication 5, pour obtenir un composé résineux thermodurci, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction catalysée de 99 à 20 parties en poids d'un polyester oligomère, obtenu par couplage avec de l'oxyde de propylène, et de 1 à 80 parties correspondantes d'agent réticulant monomère contenant au moins un groupe vinyle ou au moins deux groupes allyle.

11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'agent réticulant est du styrène.

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition résineuse thermodurcissable, ainsi qu'une utilisation particulière d'un produit obtenu par ce procédé.

Pour l'homme de l'art, le terme résine de polyester englobe les oligomères obtenus par polyesterification à partir d'un acide dicarboxylique ou d'un anhydride de diacide avec un alcool dihydrique. Les résines de polyester avec insaturation polymérisable obtenues à partir d'acides dicarboxyliques à insaturation alpha, bêta-éthylénique en tant que tout ou partie du composant diacide, réticulés avec un monomère vinylique, permettent d'obtenir des résines thermodurcies ayant une utilité dans un large domaine des techniques du laminage, du moulage et des techniques apparentées. Parmi les applications particulièrement importantes des produits thermodurcis susmentionnés, citons leur utilisation dans la fabrication de pièces de carrosserie d'automobiles, de coques de bateaux et autres éléments structurels de ce type. Bien que ces produits présentent un équilibre

exceptionnellement bon entre leurs propriétés chimiques et leurs propriétés physiques, leur résistance aux chocs et leur stabilité dimensionnelle devraient être améliorées.

On sait qu'une classe de condensés oligomères portant des groupes terminaux acryliques, appelés communément estervinylés, peuvent être transformés en produits thermodurcis ayant une résistance aux chocs supérieure. Les esters vinyliques sont obtenus par réaction d'un acide acrylique avec des résines époxy conventionnelles. Il se forme ainsi un acide acrylique appelé condensé oligomère de polyéthérification. Toutefois, il n'est pas pratique de faire réagir une chaîne polyester terminée par un groupe hydroxyle à la manière d'une estérification, car cette réaction nécessiterait une température élevée qui aurait tendance à initier préférentiellement une polymérisation des acides vinyliques susmentionnés.

De plus, d'après l'état de la technique, d'autres recherches ont été effectuées afin d'améliorer les propriétés des produits thermodurcis dérivés des résines polyester insaturées. Ces recherches ont montré l'importance de l'incorporation de groupements aux fonctions uréthannes dans le squelette polyester. L'application de cette technologie s'est toutefois limitée au domaine des revêtements de surfaces plutôt qu'au domaine des compositions moulables.

L'un des objets de l'invention est l'obtention d'une résine acrylique moulable et réactive à partir de polyester oligomère liée par un groupement uréthane.

La présente invention vise à obtenir une classe de compositions résineuses thermodurcissables, destinées spécialement à la production de structures moulées thermodurcies pleines ou creuses. Ces compositions comprennent structurellement au moins deux segments de polyester oligomère contenant une insaturation éthylénique interne et dont les extrémités sont reliées l'une à l'autre par une fonction uréthane. De plus, chacun de ces segments possède un groupement fonctionnel terminal contenant une insaturation éthylénique. Elles peuvent être polymérisées et donner un produit thermodurci. Mais, et c'est là un autre aspect important de la présente invention, elles peuvent être copolymérisées avec un réticulant vinylique ou polyanilique et former des produits pratiquement insolubles et infusibles. Le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce que la composition résineuse thermodurcissable comprend un polyester oligomère couplé à un polyisocyanate organique, ce polyester ayant un poids moléculaire calculé de 200 à 800 et se terminant par un groupe hydroxyle à l'une de ses extrémités et par un groupe vinylique à l'autre, en ce que le polyisocyanate et le polyester sont combinés par couplage de façon à obtenir un rapport NCO/OH de 0,8 à 1,2, et en ce que ce polyester est préparé par une réaction d'addition amorcée catalytiquement entre un anhydride d'acide dicarboxylique, choisi dans le groupe comprenant l'anhydride maléique ainsi qu'un mélange d'anhydride maléique et phthalique dans lequel l'anhydride maléique constitue la majeure partie, et entre un oxyde d'alkylène de bas poids moléculaire, en présence d'acide méthacrylique ou d'acide acrylique en tant qu'amorceur, les radicaux maléates de ce polyester étant pratiquement complètement isomérisés en radicaux fumarates correspondants.

La structure résineuse de base utilisée dans la présente invention présente un squelette linéaire de polyester oligomère terminé à l'une de ses extrémités par un groupement hydroxyle et à l'autre par un groupement vinylique. Ces produits, communément appelés esters, peuvent être préparés par addition catalytique ou par condensation d'un oxyde d'alkylène de bas poids moléculaire avec un anhydride d'acide dicarboxylique en présence d'acide monocarboxylique contenant le type d'insaturation indiquée ci-dessus. L'atome hydrogène actif permet d'amorcer la réaction d'addition. Les amorceurs dans le contexte de la présente invention comprennent l'acide méthacrylique et l'acide acrylique.

L'initiateur ou amorceur ne sert pas seulement à apporter un groupe terminal contenant l'insaturation polymérisable. Il sert également à contrôler le poids moléculaire de l'estéril obtenu en fin de réaction. A ce propos, le calcul donne un poids moléculaire applicable variant de 200 à 800, de préférence de 300 à 500 environ. Le

poids moléculaire moyen théorique de l'oligomère résultant est obtenu en divisant le poids total des réactifs par le nombre de moles d'amorceurs utilisés, en utilisant les mêmes unités. Les réactifs anhydrides sont combinés en proportions stœchiométriques, en tenant compte du fait qu'un excès approprié d'oxydes alkylènes doit être utilisé afin d'obtenir l'estérol désiré. On trouvera d'autres détails quant à la réaction de résinification dans le brevet US 3,732,390. Ce brevet a trait à un procédé en continu pour produire de tels polyesters, mais on peut se référer aux nombreuses références qui y sont données pour les détails concernant les opérations discontinues si on préfère utiliser ce type de procédé.

Pour obtenir les estérols susmentionnés, on peut utiliser n'importe lequel des oxydes d'alkylène en C₂-C₄ ou leur mélange. L'oxyde de propylène, toutefois, est le réactif préféré. L'anhydride maléique est utilisé seul ou représente la majeure partie du composant anhydride de diacide. On peut utiliser d'autres anhydrides d'acides dibasiques en combinaison avec l'anhydride maléique. Citons des anhydrides phthaliques, succiniques, chlrendriques, itaconiques, ainsi que leurs dérivés substitués.

Comme indiqué ci-dessus, l'anhydride maléique est utilisé exclusivement ou en tant que majeure partie du composant anhydride diacide dans la formulation de l'estérol. Dans certains cas, toutefois, les radicaux maléiques de l'estérol résultant sont pratiquement isomérisés complètement en radicaux fumarates. Cela peut être réalisé facilement en présence d'un catalyseur d'isomérisation à des températures qui n'ont aucune influence défavorable sur le groupe acrylique terminal, pourvu que l'estérol ne présente pas une valeur acide supérieure à 3 environ, de préférence supérieure à 1. On peut utiliser comme catalyseur d'isomérisation une variété de monoamines secondaires, en particulier la morpholine. En respectant les conditions préférées, déjà indiquées, les radicaux maléates peuvent être pratiquement complètement isomérisés en moins de 30 minutes à une température de l'ordre de 60-80° C environ.

En général, il est désirable de coupler l'estérol avec un polyisocyanate avant de le copolymériser avec un agent de réticulation. Une exception notable à cette succession de réactions est représentée toutefois par une utilisation importante de composés selon l'invention: lorsqu'on veut réaliser avec eux une réaction pour un moulage par injection, ainsi que nous le décrivons plus complètement ci-dessous. La réaction de couplage est conduite à une température variant environ entre 40 et 90° C, dans un solvant organique approprié aux réactifs utilisés. Ainsi, un agent de réticulation comme le styrène, par exemple, s'il est employé pour réaliser la présente invention, peut servir de solvant. Le polyisocyanate et l'estérol sont combinés dans la réaction de couplage afin de fournir un rapport NCO/OH de l'ordre de 0,8-1,2 et, de préférence, de l'ordre de 1:1 environ. Citons, parmi la variété des polyisocyanates aromatiques et aliphatiques appropriés à ce type de procédé, des produits comme le diisocyanate de toluène, le 4,4'-diphényldiisocyanate de méthylène, le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène, le 3-isocyanatométhyle-3, l'isocyanate de 5,5-triméthylcyclohexyle, ainsi que les produits semblables.

Un des polyisocyanates particulièrement préférés est l'isonate 143L (Upjohn), une spécialité du type diisocyanate ayant une moyenne de 2,2 groupes isocyanates environ par molécule.

Des agents de réticulation appropriés pour le procédé ci-dessus comprennent une variété de monomères vinyliques et polyallyliques. Citons en particulier le styrène, le vinyle toluène, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, le chlorure de vinyle, le divinylbenzène, le phthalate et l'isophthalate de diallyle, le cyanurate de triallyle, l'alpha-méthylstyrène, le tert-butylstyrène, l'isocyanurate de tri-allyle, le diacrylate d'éthylène glycol et les produits semblables. Le rapport de l'estérol impliqué dans la réaction de couplage à l'agent de réticulation monomère peut varier largement dans une gamme allant de 99 à 20 parties en poids de l'estérol, l'agent réticulant variant de façon correspondante de 1 à 80 parties en poids. On peut utiliser des amorceurs et des promoteurs conventionnels pour effectuer la réaction de polymérisation.

Comme indiqué ci-dessus, les compositions d'estérol couplées de la présente invention sont spécialement adaptées à l'obtention de produits moulés thermodurcis, utilisés dans une réaction de moulage par injection. Dans ce cas, il est préférable de préparer le produit thermodurci résultant par réticulation de l'estérol couplé selon le procédé général décrit ci-dessous.

L'opération nécessite en pratique deux courants de réaction. Dans l'un de ces courants, l'estérol est combiné à un catalyseur approprié, par exemple un sel d'étain, en choisissant de préférence une amine en tant que promoteur. Dans l'autre courant, le polyisocyanate est combiné avec un réticulant approprié en présence d'un catalyseur comprenant un radical libre. Les deux courants sont mélangés pour former un système capable de réagir instantanément. Il est injecté immédiatement avec une pompe dans un moule. L'achèvement de la réaction est mis en évidence par un pic exothermique apparaissant au bout de plusieurs minutes, sur quoi l'objet moulé est libéré de son moule.

Afin de mieux faire comprendre à l'homme de l'art le procédé de réalisation de la présente invention, les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration. Toutes les parties indiquées sont des parties en poids.

Exemple I:

Dans un récipient de réaction approprié, on introduit 374 parties d'anhydride maléique (MA), 181 parties d'acide méthacrylique (MAA), 0,55 partie d'hydroquinone et 1,60 partie d'hydroxyde de magnésium. On fait le vide dans le réacteur jusqu'à une pression de 0,2 atmosphères, puis on y souffle de l'azote sec jusqu'à obtenir une pression d'une atmosphère. En agitant, on chauffe le contenu du réacteur jusqu'à 60° C, puis on ajoute 497 parties d'oxyde de propylène (PO) à une vitesse telle que la température se maintient constante aux environs de 120° C. A la fin de l'addition d'oxyde de propylène, on continue à chauffer à la température indiquée jusqu'à atteindre une valeur d'acide d'environ 0,5. Le produit obtenu présente une valeur en hydroxyle de 112, une couleur Gardner de 5 (indice de brillance) et un de fumarate.

On ajoute dans le réacteur 10,5 parties de morpholine et on agit en chauffant jusqu'à 80° C, puis on maintient cette température pendant environ vingt minutes. L'analyse du produit obtenu indique que plus de 95% des radicaux maléates départ ont été isomérisés en radicaux fumarates.

Exemple II:

Cet exemple illustre le procédé de couplage de l'estérol de l'exemple I.

Dans un récipient de réaction approprié, on introduit 525 parties de l'estérol de l'exemple I, 205 parties de toluène sec et 91,4 parties de diisocyanate de toluène. On chauffe à 60° C en agitant le mélange réactionnel et en le maintenant à cette température pendant environ 6 heures. Au bout de ce temps, la valeur en isocyanate est réduite pratiquement à zéro. On évacue le toluène sous vide et on obtient un liquide épais à température ambiante.

Exemple III:

L'objet de cet exemple est d'abord d'illustrer les propriétés physiques associées à une variété de produits moulés thermodurcis obtenus selon la présente invention à partir de l'estérol couplé de l'exemple II. On prépare des échantillons pour essais, de manière connue, afin de les utiliser selon les procédés de test ASTM. Dans tous les cas, le durcissement de l'échantillon est effectué en présence d'une quantité appropriée d'amorceurs contenant des radicaux libres, par périodes successives, à température élevée, la température de durcissement final étant de l'ordre de 120° C environ. Le chauffage à la température maximum indiquée est effectuée jusqu'à ce que l'échantillon présente une dureté Barcol constante. Le tableau 1 de la page suivante présente le détail en relation avec la composition des divers produits testés, ainsi que les résultats obtenus selon les procédés de test standard ASTM.

Tableau I

Test N°	Comonomère		Distorsion à la chaleur ⁴ (°C)	Résistance à la traction ⁵ psi (MPa)	Module de traction ⁵ 10 ⁵ psi (MPa)	Elongation due à la traction ⁵ (%)	Résistance à la flexion ⁶ psi (MPa)	Module de flexion ⁶ 10 ⁵ psi (MPa)	Dureté Barcol
	Type	Pds %							
1	—	—	69	8,700 (60)	5.62 (3870)	1.81	20,300 (140)	5.45 (3760)	36
2	Styrene	40	140	2,900 (20)	4.31 (2970)	0.73	10,000 (69)	4.70 (3240)	41
3	TAC ¹	5	139	3,200 (22)	5.90 (4070)	0.57	18,800 (130)	5.83 (4020)	50
4	DAP ²	5	157	6,300 (43)	5.73 (3950)	1.22	16,800 (116)	5.63 (3880)	50
5	DAP ²	10	161	4,500 (31)	6.15 (4240)	0.81	17,600 (121)	5.76 (3970)	52
6	DAP ²	25	199	2,000 (14)	6.34 (4370)	0.36	7,000 (48)	5.99 (4130)	54
TAC ¹ — Cyanurate de triallyle			DAP ² — O-phthalate de diallyle			⁴ ASTM D-648	⁵ ASTM D-638	⁶ ASTM D-790	

Exemple IV:

Cet exemple illustre la façon dont on peut utiliser la présente invention pour préparer des structures moulées selon la technique décrite. Deux courants réactionnels, chacun présentant au moins

deux semaines de stabilité à 90° F, sont préparés à partir des formulations données ci-après. Le composé estérol du courant # 1 est le produit de l'exemple I.

Courant # 1		Courant # 2	
Composant	Parties	Composant	Parties
Estérol	100	Diisocyanate de toluène	18,5
Dibutylindilaurate	0,85	O-phthalate de diallyle	13,5
Diméthylaniline	0,25	VAZO 64	0,85
		Peroxyde de benzoyle	0,15

Après la combinaison des deux courants réactionnels à température ambiante, dans la proportion de 3 parties du courant # 1 pour une partie du courant # 2, dans un appareillage pour moulage de forme appropriée pour ce type d'opération, on obtient une réaction de résinification immédiate. Un pic exothermique de 120° C apparaît au

bout de trois minutes. Les courants peuvent être combinés en présence ou en l'absence des charges habituelles. On peut encore ajouter un agent gonflant, tel que le chlorure de méthylène, afin d'améliorer les propriétés de surface.