(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 143 614***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 13528**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 53/00*** *(2023.01), C 08 L 63/00, C 08 J 5/24, B 29 B 7/18, B 29 B 9/12*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Compositions de résines époxy thermoplastiques- copolymères à blocs.

(22) **Date de dépôt :** 16.12.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.06.24 Bulletin 24/25.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 13.12.24 Bulletin 24/50.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

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

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE SA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** BROCAS Anne-Laure, LABARTHE Céline et REY Cathy.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE SA.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

FR 3 143 614 - B1

Description

Titre de l'invention : Compositions de résines époxy thermo-plastiques- copolymères à blocs

[0001] L'invention concerne des compositions de copolymères à blocs et de résines époxy thermoplastiques, leur utilisation dans le renforcement mécanique des formulations époxy thermo dures chargées ou non ainsi que les formulations époxy thermo dures chargées ou non obtenues. L'invention concerne également un procédé de préparation de ces compositions de copolymères à blocs et de résines époxy thermoplastiques.

[0002] Les résines époxy sont utilisées dans des domaines très variés, allant de la fabrication d'objets destinés aux objets des domaines automobiles, aéronautiques ou encore le sport. Elles trouvent des applications dans les adhésifs structuraux, comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

[0003] Les objets ou matériaux époxy sont obtenus en faisant réagir les résines époxy fonctionnelles avec un durcisseur fonctionnel. Lorsque plus de 2 fonctionnalités sur les résines époxy et/ou sur le durcisseur sont utilisées, on obtient un matériau thermo dur, c'est-à-dire présentant une certaine densité de réticulation. La densité de réticulation permet d'ajuster les propriétés, de même que la nature des résines époxy et la nature du ou des durcisseurs. Les matériaux époxy thermo durcis ont généralement une densité de réticulation élevée, ceci pour assurer une température de transition vitreuse (Tg) élevée, afin que le matériau final présente de bonnes propriétés thermomécaniques.

[0004] Cependant, les contraintes subites par des pièces mécaniques sous de forte sollicitation, comme par exemple dans les domaines de l'aéronautique ont nécessité la mise au point d'amélioration ce certaines propriétés telles que la résistance à l'impact et la limitation de la propagation de fissuration par exemple.

[0005] Des solutions ont été apportées par la combinaison de ces formulations avec des particules cœur-écorce ou des copolymères à blocs contenant des séquences souples de basse Tg (température de transition vitreuse). Dans le cas des copolymères à blocs, ceci est décrit dans EP1290088. Dans FR2880895, une nouvelle amélioration est apportée par la présence de monomère fonctionnel dans les copolymères à blocs.

[0006] Ce type de copolymères à blocs et en particulier ceux dont au moins un des blocs présente une fonctionnalité polaire et/ou hydrophile sont les meilleurs candidats connus à ce jour pour améliorer les propriétés mécaniques des résines époxy.

[0007] Un problème technique reste présent lorsque l'on souhaite correctement formuler le copolymère à bloc avec la ou les résines époxy. Les propriétés mécaniques du matériau final sont maximales lorsque les copolymères à blocs sont dans un état dit

« nanostructuré » qui ne peut être obtenu qu'avec des étapes thermodynamiques qui ne sont pas toujours maîtrisées. Les copolymères à blocs utiles dans le renforcement des résines époxy se présentent à la température ambiante sous forme de granulés. Les résines époxy se présentent sous forme liquides ou solide à la température ambiante et le mélange avec les copolymères à bloc demande des conditions d'agitation, de temps, de température qui sont contraignantes pour le formulateur. Une solution utilisée consiste à broyer les granulés de copolymères à blocs pour en faciliter leur dilution, mais cela rajoute une étape. L'utilisation d'une résine époxy liquide avec une résine époxy solide permet de faciliter la dissolution des copolymères à blocs se présentant sous forme de poudre ou de granulés, mais il est nécessaire de chauffer, d'agiter vigoureusement pendant longtemps. Cela conduit à la présence moussages et de bulles dont l'élimination n'est pas en totalité possible même en effectuant un dégazage supplémentaire, ce qui fragilise le matériau final.

[0008] Une autre solution a été utilisée en faisant une pré dilution du copolymère à blocs dans une résine époxy liquide sous forme d'un mélange maître dilué par la suite dans la ou les résines époxy de la formulation finale. Cette solution ne s'affranchit pas de l'étape de mélange du copolymère à bloc dans une résine époxy liquide à des taux jusqu'à 25%, rendant cette approche universitaire inutilisable dans l'industrie car les inconvénients précités (moussages, bullage, temps) sont exacerbés par les proportions importantes de copolymères à blocs de ces mélanges copolymères à blocs sous forme solides dans des époxy liquides (jusqu'à 25%). Une telle approche est par exemple décrite dans la thèse de Andreas Peter Klingler en page 40 sous le N° d'enregistrement ISBN: 978-3-944440-44-6.

[0009] Pour éviter les inconvénients liés à la dissolution du copolymère à blocs dans les résines époxy, la demanderesse a mis au point une composition qui facilite la dispersion des copolymères à blocs dans les résines époxy se présentant sous la forme de granulés à forte teneur en copolymère à blocs dans une résine époxy thermoplastique solide. Ces granulés sont obtenus dans un outil de mélangeage du type malaxeur ou extrudeuse Ces granulés se mélangent bien plus facilement évitant les problèmes liés au temps de mélange, au bullages ou moussages qui sont générés lors de la formulation.

[0010] De plus les compositions obtenues permettent une balance de propriétés finales à taux de copolymère à blocs identique supérieures à celles obtenues dans l'art antérieur.

[0011] Résumé de l'invention.

[0012] L'invention concerne une composition massique constituée du mélange M suivant :

[0013] -au moins une résine époxy (1) thermoplastique dont la ou les températures de transition vitreuse mesurées par DSC sont supérieures à 25°C,

[0014] -au moins un copolymère à blocs (2) dans des proportions massiques comprises entre

25 et 70 % du total (1) + (2), dans laquelle au moins un copolymère à bloc présente au moins un bloc A présentant une température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C mesurée par DMA et au moins un bloc B présentant une température de transition Tg inférieure à 0°C mesurées par DMA et présentant au moins un monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile dans au moins un des blocs, le dit monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile étant présent dans des proportions massiques en rapport au bloc considéré comprises entre 5 et 50%, la dite composition se présentant sous forme solide à une température inférieure à 50°C.

Description des modes de réalisation

[0015] La ou les résines époxy thermoplastiques présentes au sein des compositions de l'invention présentent des Tg supérieures à 25 °C, de préférence supérieures à 30 °C et de façon encore préférée supérieures à 50°C mesurées par DSC (differential scanning calorimetry).

[0016] Ce sont des composés du type pur époxy, polyester époxy, novolac ou encore acrylate époxy. On peut citer les types éther diglycidyliques de bisphénol-A, de bisphénol F, les amines glycidyliques aromatiques, les époxy cyclo aliphatiques, ces composés présentant une fonctionnalité oxirane supérieure ou égale à deux. Ils peuvent être fluorés, phosphorés ou encore sililés. Ils peuvent être d'origine renouvelable, à base d'huiles naturelles (soja, lin, ricin…) à base d'isosorbide, de caoutchouc naturel époxydé, de dérivés de lignine époxy ou encore de colophane.

[0017] Les copolymères à blocs utiles dans le cadre de la présente invention sont des copolymères multi blocs, de préférence ne contenant pas de butadiène. Ils sont constitués de blocs A (dit blocs durs) présentant une température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C, de préférence supérieure à 50°C et de façon encore préférée supérieure à 70°C, et de blocs B (dit blocs mous) présentant une Tg inférieure à 0°C, de préférence inférieure à -25°C, linéaires ou en étoile de formule $(A)_nB$ ou $(B)_nA$, et de préférence $(A)_nB$, avec n prenant les valeurs de 2 à 8, de préférence 2 à 6, de façon préférée 2 à 4 et de façon encore préférée 2- 3, c'est-à-dire des copolymères di blocs ou tri blocs et de façon préférés tri blocs, linéaires ou en étoile. Une combinaison de ces copolymères constitue une variante de l'invention. Au moins un des blocs A ou B comprends au moins un monomère polaires et/ou hydrophiles dans des proportions massiques de monomères polaires et/ou hydrophiles comprises entre 5 et 50 % du bloc considéré.

[0018] Le terme « température de transition vitreuse » ou « Tg » désigne la température à laquelle le matériau polymère passe de l'état vitreux à un état non vitreux correspondant à une certaine mobilité des chaînes de polymères entre elles. La température de transition vitreuse des copolymères à blocs est déterminée par analyse

mécanique dynamique DMA (dynamical mechanical analysis).

[0019] L'expression « copolymère à blocs » désigne un copolymère ayant une pluralité de segments polymères différents, chaque segment, encore désigné « bloc », étant constitué de l'enchaînement de monomères pouvant être identiques ou différents. Ainsi, chaque segment ou bloc peut être un homopolymère ou un copolymère.

[0020] De préférence, les blocs A comprennent l'enchaînement de monomères choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle linéaires ou ramifiés de C_1 à C_{18}cycliques ou non, et en particulier le méthacrylate de méthyle, éventuellement issu d'un processus de recyclage par dépolymérisation, le styrène et les styrènes substitués, les (méth)acrylates d'isobornyle, les acrylates ou méthacrylates substitués par des fonctions polaires et/ou hydrophiles de façon combinée ou non. Par polaire et/ou hydrophile, on entends des groupements tels que des groupements de type carboxylique (-COOH) , hydroxyle (-OH) , amide (-CONH), ou encore éthylène glycol ou polyéthylène glycol substitués ou non sur leur fonction terminale par des groupements alkyl, phosphate, phosphonate ou sulfonate. On citera en particulier les acides (méth)acrylique ainsi que les alkyl acrylamides en particulier la diméthyle acrylamide, la diéthyle acrylamide ou l'isopropyle acrylamide.

[0021] De préférence, les blocs B seront préférentiellement constitués de l'enchaînement de monomères choisis parmi l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2- éthylhexyle, l'acrylate d'octyle, de nonyle, de lauryle et leurs mélanges, éventuellement en mélange avec du styrène, les acrylates ou méthacrylates substitués par des fonctions polaires et/ou hydrophiles. On citera en particulier les acides (méth)acrylique ainsi que les alkyle acrylamides en particulier la diméthyle acrylamide, la diéthyle acrylamide ou l'isopropyle acrylamide.

[0022] De manière plus préférée, les blocs B sont constitués de l'enchaînement de monomères d'acrylate de butyle avec ou sans monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile.

[0023] De façon préférée, au moins un des blocs A ou B comprend au moins un monomère fonctionnel polaires et/ou hydrophiles dans des proportions massiques de monomères fonctionnel polaires et/ou hydrophiles comprises entre 5 et 50 % massique, de préférence entre 5 et 30%, de façon préférée entre 5 et 20% lorsqu'au moins un monomère fonctionnel polaires et/ou hydrophiles est présent dans le bloc mou B avec préférence entre 5 et 12%, et lorsqu' au moins un monomère fonctionnel polaires et/ou hydrophiles est présent dans le bloc dur A de façon préférée entre 5 et 12 %.

[0024] De façon encore préférée, et lorsque au moins un monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile est présent, le monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile est présent dans le bloc dur A.

[0025] On peut ainsi citer les copolymères tri blocs, di blocs et tri blocs étoilés suivants de

manière non limitative utilisables dans le cadre de l'invention, seuls ou en mélange :

[0026] p(MMAcoMAA)-pBuA-p(MMAcoMAA), p(MMAcoAA)-pBuA-p(MMAcoAA), pMMA-p(BuAcoAA)-pMMA, p(MMAco DMA)-pBuA- p(MMAcoDMA), p(MMAco IPA)-pBuA- p(MMAco IPA) et de façon préférée p(MMAco DMA)-pBuA- p(MMAco DMA), p(MMAco IPA)-pBuA- p(MMAco IPA), p(MMAco DEA)-pBuA- p(MMAco DEA),

[0027] p(MMAcoMAA)-pBuA, p(MMAcoAA)-pBuA, p(MMAcoMAA)-p(BuAcoSty), pMMA-p(BuAcoAA), p(MMAco DMA)-pBuA-, p(MMAco IPA)-pBuA, p(MMAco DEA)-pBuA et de façon préférée p(MMAco DMA)-pBuA, p(MMAco IPA)-pBuA et p(MMAco DEA)-pBuA.

[0028] pBuA-$(p(MMAcoMAA))_3$, pBuA-$(p(MMAcoAA))_3$, p(BuAcoAA)-$(pMMA)_3$, pBuA- $(p(MMAco\ DMA))_3$, pBuA- $(p(MMAco\ IPA))_3$, pBuA- $(p(MMAco\ DEA))_3$ et de façon préférée pBuA-$(p(MMAco\ DMA))_3$, pBuA- $(p(MMAco\ IPA))_3$, p(BuAcoSty)-$(p(MMAcoMAA))_3$ Et pBuA- $(p(MMAco\ DEA))_3$.

[0029] Dans tous ces copolymères à blocs, MMA peut être substitué en tout ou partie par IBOA et/ou IBOMA.

[0030] Avec MMA : méthacrylate de méthyle, MAA : acide méthacrylique, AA : acide acrylique, BuA : acrylate de butyle, Sty : styrène, DMA : diméthylacrylamide, IPA :isopropylacrylamide, DEA : diéthyle acrylamide, IBOA : acrylate d'isobornyle, IBOMA : méthacrylate d'isobornyle

[0031] Les copolymères à blocs utiles dans le cadre de la présente invention présentent typiquement une masse moléculaire en poids mesurée par SEC (size exclusion chromatography) avec un étalonnage polystyrène comprise entre 10000 et 200000 g/mole et de préférence entre 30000 et 150000 g/mole, et de façon encore préférée entre 30000 et 100000 g/mole avec un rapport massique bloc dur/bloc mou compris entre 20/80 et 80/20.

[0032] Les copolymères à blocs utiles dans le cadre de la présente invention sont de préférence préparés par polymérisation radicalaire contrôlée, sans exclure d'autres modes de préparation. Les polymérisations radicalaires contrôlées permettent d'obtenir en étapes séquentielles au sein d'une même opération de procédé les copolymères à blocs. Par exemple, les copolymères à bloc peuvent être préparés par polymérisation « RAFT » (Radical Addition Fragmentation Transfert en Anglais) ou par polymérisation contrôlée par les nitroxydes, encore appelée « NMP » (Nitroxide Mediated Polymerization). De préférence, les copolymères à bloc sont préparés par NMP, en particulier par NMP mettant en œuvre le contre radical Nitroxyde de N-tert-Butyle-1-diethyle-phosphono-2,2- dimethyle-propyle. La synthèse de copolymères à blocs à l'aide de ce contre radical est en particulier décrite dans EP1526138.

[0033] Les compositions de l'invention sont constituées d'une ou plusieurs résines époxy de

Tg > 25°C mesurée par DSC et d'au moins un copolymère à blocs dans des proportions massiques de copolymère à blocs comprise entre 25 et 70% de la masse totale de résine époxy et de copolymères à blocs et de préférence entre 27 et 55%.

[0034] Il a en effet été montré qu'à des taux inférieurs à 25 %, les rhéologies associées ne permettent ni d'obtenir des granulés extrudés correctement, ni d'effet additionnel des propriétés observées lors de l'utilisation de ces mélanges maîtres. Au-delà de 70%, les avantages apportés par la dilution de la résine avec les copolymères à blocs ne sont plus significatifs par rapport à l'utilisation de copolymère à blocs seul quand on cherche à mélanger les compositions de l'invention avec la formulation finale d'une composition de résines époxy prête à l'emploi.

[0035] Les compositions de l'invention présentent une viscosité supérieure à 50 Pa.s pour un gradient de cisaillement compris entre 0.1 et 100 s-1, dans une plage de température comprise entre 120°C et 210 °C, et de préférence entre 140 et 190°C.

[0036] Les compositions de l'invention sont préparées à l'aide d'un outil de mélange du type extrudeuse mono-vis ou bi-vis, de préférence bi-vis, ou un malaxeur, à des températures comprises entre 120 et 210°C. Un puit de dégazage, préférence de l'invention peut être présent avec une mise sous vide, éliminant en totalité les phénomènes de bullage au sein des granulés obtenus.

[0037] Ainsi la présente invention concerne également un procédé de préparation des compositions de l'invention comprenant les étapes suivantes :

- Extrusion d'un mélange d'au moins une résine époxy dont la ou les Tg mesurées par DSC sont supérieures à 25°C et de copolymères à blocs avec une proportion massique de copolymères à blocs comprise entre 25 et 70% et de préférence entre 27 et 55 %.
- -dégazage éventuel à l'aide d'un évent.
- Granulation de l'extrudât obtenu sous la forme de granulé.

[0038] L'invention concerne également l'utilisation des compositions de l'invention dans la formulation de résines époxy prêtes à l'emploi, c'est-à-dire constitutives de la composition d'objets une fois polymérisées. Les formulations de résines époxy dites prêtes à l'emploi sont des formulations utilisant les compositions de l'invention combinées avec au moins une autre résine époxy, au moins un agent de réticulation, aussi appelé durcisseur. De manière préférée on combinera les compositions de l'invention avec au moins une résine époxy liquide à la température ambiante (25°C) et au moins une résine époxy dite solide à la température ambiante, avec une Tg mesurée par DSC supérieure 25 °C et de préférence supérieure à 50°C.

[0039] Parmi les durcisseurs utilisés, ce sont des composés qui peuvent réagir dans des plages de températures comprises entre 15 et 200°C. Ils peuvent être acides ou basiques. Ils peuvent être des composés de type anhydride, des composés aminés, ali-

phatiques avec des fonctionnalités supérieures ou égales à deux.

[0040] La présente invention concerne également les compositions thermo dures de type époxy formulées avec les compositions de l'invention par combinaison des compositions de l'invention, d'au moins une résine époxy (3) et d'au moins un durcisseur adapté à leur polymérisation en présence ou non de charges telles que les fibres tissées ou non tissées de fibres de carbone, de verre, d'aramide, de bore ou encore de silice et éventuellement en présence d'autres adjuvants tels que les solvant les diluants réactifs tels que les éthers et les esters glycidyliques, les pigments et colorants, les plastifiants, les retardateurs de flamme, de façon non limitative. Par formulé, on entend le mélange homogénéisé des compositions de l'invention constituées d'une résine époxy thermoplastique et d'un copolymère à blocs, d'au moins une seconde résine époxy et d'au moins un durcisseur.

[0041] La présente invention concerne également les matériaux composites obtenus à l'aide des compositions de l'invention, qu'ils soient sous la forme de pré imprégnés (dit « prepreg » en terminologie anglo saxonne) ou d'objets composites thermo durcis.

[0042] Exemple 1 : préparation des compositions de l'invention.

[0043] Matières premières utilisées :

[0044] Le copolymère à blocs noté BCP présente un bloc dont la Tg est inférieure à 0°C et un bloc dont la Tg est supérieure à 25°C. Le copolymère à blocs présente une fonctionnalité acrylamide. Ce type de copolymère est disponible sous la dénomination commerciale Nanostrength® chez Arkema.

[0045] La résine époxy utilisée de N° CAS:25036-25-3 présente une Tg de 31°C mesurée par DSC (differential scanning calorimetry) et est disponible sous la dénomination commerciale EPON™ Resin 1001F (Hexion).

[0046] Dans une extrudeuse pilote bi-vis Labtech LTE 26-40, diamètre des vis 26 mm, rapport L/D 40, on procède à l'extrusion des compositions M à différents pourcentages massiques BCP et de résine époxy selon le tableau 1 dans les conditions suivantes :

[0047] - Profil de température : 70-100-130-160-180-180-180-180-180-180°C.

[0048] - Vitesse de vis : 350 rpm, débit : 8kg/h, refroidissement du jonc à l'eau.

[0049] Les différents constituants sont dosés au moyen de deux doseurs gravimétriques.

[0050] Le premier doseur sert au dosage du polymère, qui est introduit au niveau de la trémie principale.

[0051] Le second doseur est utilisé pour doser les flocons d'époxy.

[0052] Les produits sont introduits dans l'extrudeuse au niveau de la trémie principale. Les compositions massiques sont données au tableau 1 :

[0053] [Tableaux1]

tableau 1	BCP %	résine époxy %
M1	5	95
M2	25	75
M3	35	65
M4	50	50

[0054] M0 étant 100 % de résine époxy et M5 étant 100 % de BCP.

[0055] Exemple 2 : Rhéologie des compositions M.

[0056] La résine utilisée EPON™ Resin 1001F est le cas le plus défavorable car sa Tg est de 31°C, avec un bas poids moléculaire. Tout autre résine de Tg supérieure à 31 °C présentera un comportement en rhéologie qui sera plus favorable à la fabrication des compositions de l'invention par extrusion avec la possibilité d'obtenir des granulés.

[0057] La viscosité des formulations est déterminée sur un rhéomètre à contraintes imposées type MCR301 de chez ANTON PAAR.

[0058] La mesure s'effectue par balayage de contrainte en écoulement à la température de mesure souhaitée. La géométrie utilisée est de type couette ou plan - plan.

[0059] Les courbes d'écoulement de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement peuvent alors être obtenue:

[0060] [Fig.1]: 140°C,

[0061] [Fig.2]: 160°C,

[0062] [Fig.3]: 175°C,

[0063] [Fig.4]: 190°C.

[0064] Les compositions de l'invention présentent une viscosité supérieure à 50 Pa.s pour un gradient de cisaillement compris entre 0,1 et 100 s-1, dans une plage de température comprise entre 120°C et 210 °C, et de préférence entre 140 et 190°C.

[0065] Le tableau 2 donne des viscosités Eta0 sur le plateau newtonien pour différentes températures des compositions M0 à M5. La granulation est possible lorsque les compositions présentent une viscosité Eta0 supérieure à 50 Pa.s.

[0066] [Tableaux2]

Tableau 2	T (°C)	Eta0 (Pa.s)	granulation
M0	90	138	Possible
	100	39,9	Possible
	110	14,4	Possible
	130	2,99	Non possible
	150	0,9	Non possible
	160	0,38	Non possible
	175	0,14	Non possible
	190	0,056	Non possible
M1	90	323	Possible
	100	111	Possible
	110	39,3	Non possible
	130	9	Non possible
	150	3	Non possible
	160	1,68	Non possible
	175	0,71	Non possible
	190	0,38	Non possible
M2	140	2580	Possible
	160	482	Possible
	175	160	Possible
	190	40	Non possible
M3	140	3796	Possible
	160	782	Possible
	175	286	Possible
	190	94	Possible
M4	140	2,61E+04	Possible
	160	3837	Possible
	175	1655	Possible
	190	324	Possible
M5	190	637,5	Possible

[0067] Exemple 3 : Compositions thermo durcies et évaluations mécaniques.

[0068] Dans cet exemple on compare la performance de compositions thermo durcies en présence de copolymère à bloc avec introduction du copolymère à bloc selon l'invention ou selon l'état de l'art.

[0069] Matières premières utilisées :

[0070] -Résine époxy de type bisphénlol A: disponible sous la dénomination Araldite® LY556 de chez Hunstman.

[0071] - EPON™ Resin 1001F.

[0072] -Epikote™ 828.

[0073] -copolymère BCP disponible sous la dénomination commerciale Nanostrength® , fournisseur Arkema.

[0074] Dicyandiamine (DICY) CAS 461-58-3 Dyhard100SF (fournisseur Alzchem)

[0075] TDI : catalyseur TDI 1,1 diméthyl-3-phénylurée CAS : 101-42-8 TDI UR300 (fournisseur Degussa) .

BYK®-P 9920 : agent anti moussage (fournisseur BYK).

1. On réalise les formulations suivantes selon le tableau 3 :

[0076] On pèse la résine époxy LY556 dans la cuve d'un réacteur en verre muni d'une turbine de dispersion plate à disque denté à 95°C à une agitation de 200 rpm.

[0077] A 95°C, on introduit par l'entonnoir la quantité de Master batch M52N+1001F avec une agitation à 400 rpm pendant 3 ou 4h. L'agent démoussant BYK P9920 est ensuite introduit puis le mélange est dégazé. Le mélange est ensuite refroidi à 80°C. Après avoir cassé le vide, on introduit le couple durcisseur/accélérateur à l'aide d'un entonnoir. On laisse dissoudre pendant 15 min et on refait le vide pendant 35 min. On fait couler la solution encore liquide (80°C) dans des moules en inox (placés en étuve à 160°C au préalable) d'épaisseur 6 mm pour les tests K1C et G1C épaisseur 2 mm pour les éprouvettes de traction.

[0078] [Tableaux3]

tableau 3 % massique	EPON™ 1001F	Araldite® LY556	BCP	M4	DICY	TDI	BYK-P 9920
témoin 1		82,8	9,8		5,8	0,2	1,4
témoin 2	9,8	73	9,8		5,8	0,2	1,4
invention 1		73		19,6	5,8	0,2	1,4

1. Evaluation des propriétés mécaniques :

[0079] Toutes les éprouvettes sont découpées au Charly robot (découpe à la fraise)

[0080] TESTS: K1C G1C suivant la norme ISO 13586:2000

[0081] Traction norme suivant la norme ISO 527-2 :2012

[0082] Le tableau 4 rassemble les valeurs obtenues démontrant la supériorité des formulations obtenues à l'aide des compositions de l'invention.

[0083] [Tableaux4]

tableau 4	K1c max (Mpa.√m)	G1c (J/m2)	E (Gpa)
Témoin 1	1,46 +/- 0,04	901 +/- 49	2,37 +/- 0,06
Témoin 2	2,22 +/- 0,11	2066 +/- 208	2,38 +/- 0,06
Invention 1	2,45 +/- 0,25	1800 +/- 290	3,44 +/- 0,06

[0084] Exemple 4 : dissolution des formulations :

[0085] Le mélange maître est dissout à 10 % dans une résine type Epikote 828 à température

ambiante, dans un bécher, à l'aide d'un barreau magnétique. Dans la solution témoin, 5% de copolymères à blocs et 5% d'Epon 1001F sont introduits dans une résine type Epikote 828.

[0086] Après 3h, la solution contenant du mélange maître (invention 2) est complétement homogène, tandis que la solution témoin 3 contient encore des granulés non dissous et présente des bullages, tableau 5 :

[0087] [Tableaux5]

tableau 5	Epikote ™ 828	EPON™ 1001F	BCP	M4	temps mélange (h)	bullages
témoin 3	90	5	5	0	4	oui
invention 2	90			10	3	non

[0088] Les compositions de l'invention permettent donc d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques sur des formulations avec des résines époxy et sont plus faciles à mettre en œuvre.

Revendications

[Revendication 1] Composition massique constituée du mélange M suivant :
-au moins une résine époxy (1) thermoplastique dont la ou les températures de transition vitreuse mesurées par DSC sont supérieures à 25°C,
-au moins un copolymère à blocs (2) dans des proportions massiques comprises entre 25 et 70 % du total (1) + (2), dans laquelle au moins un copolymère à bloc présente au moins un bloc A présentant une température de transition vitreuse Tg supérieure à 25°C mesurée par DMA et au moins un bloc B présentant une température de transition Tg inférieure à 0°C mesurées par DMA et présentant au moins un monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile dans au moins un des blocs, le dit monomère fonctionnel polaire et/ou hydrophile étant présent dans des proportions massiques en rapport au bloc considéré comprises entre 5 et 50%, la dite composition se présentant sous forme solide à une température inférieure à 50°C.

[Revendication 2] Composition comprenant un mélange homogénéisé d'une composition selon la revendication 1, d'au moins une seconde résine époxy (3) et d'au moins un durcisseur.

[Revendication 3] Composition selon selon la revendication 2 comprenant en plus au moins une fibre tissée ou non tissée.

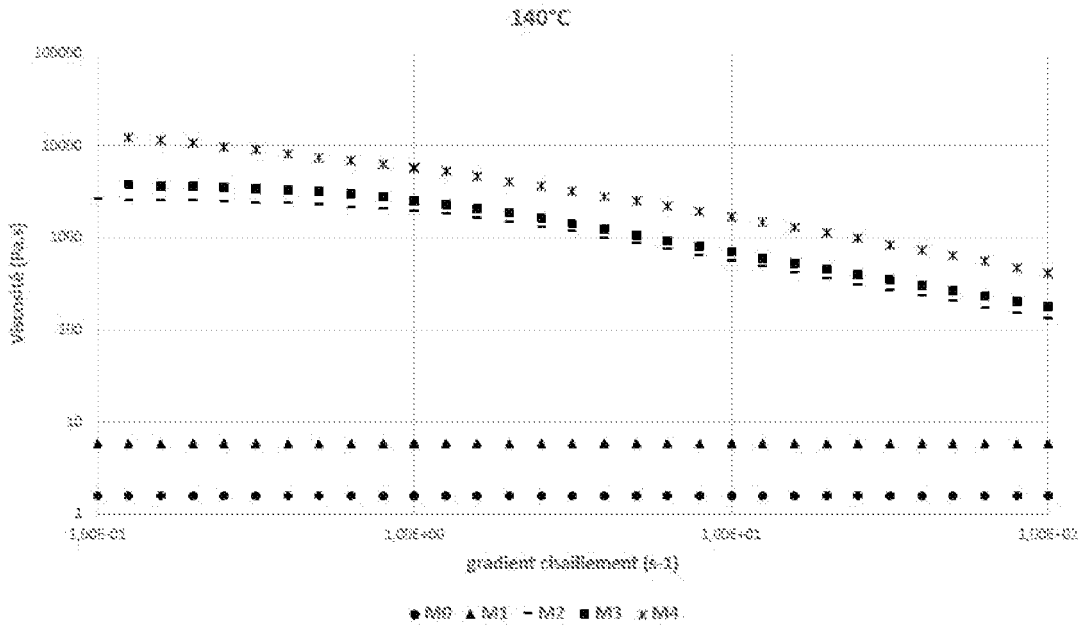
[Revendication 4] Pré imprégné comprenant une composition selon la revendication 3.

[Revendication 5] Matériau composite obtenu à l'aide d'une des compositions selon l'une des revendications 3 ou 4.

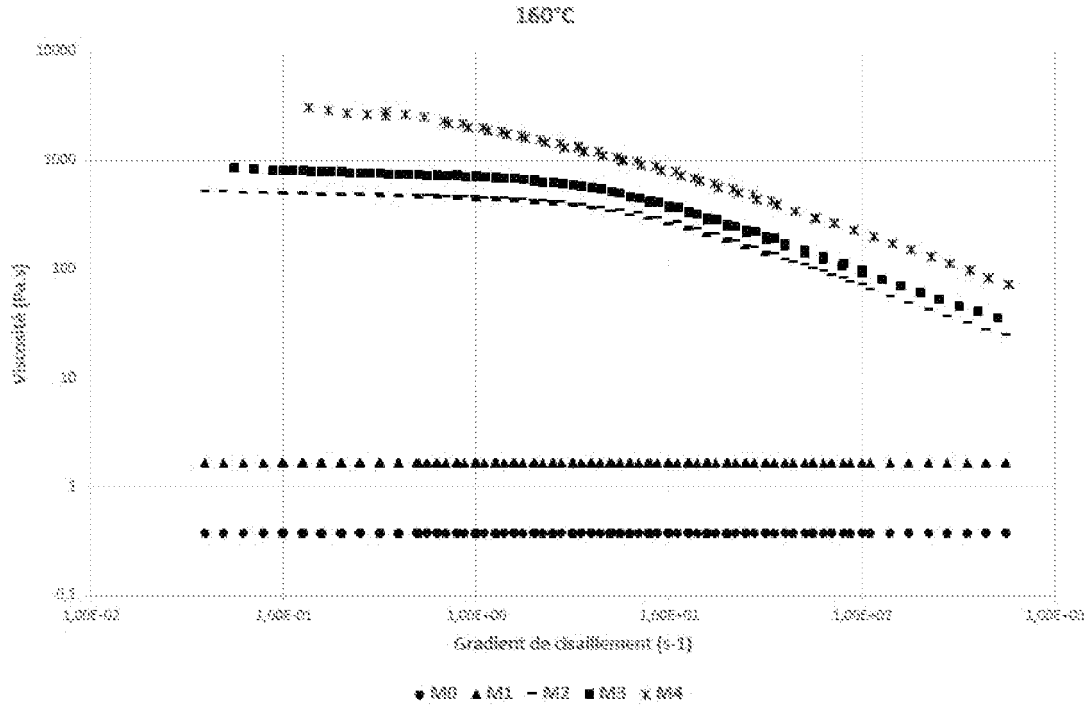
[Revendication 6] Procédé de préparation d'une composition selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

- Extrusion à une température comprise entre 120 et 200°C d'un mélange d'au moins une résine époxy dont la ou les Tg mesurées par DSC sont supérieures à 25°C et de copolymères à blocs avec une proportion massique de copolymères à blocs comprise entre 25 et 70%,
- -dégazage éventuel à l'aide d'un évent,
- Granulation de l'extrudât obtenu sous la forme de granulé.

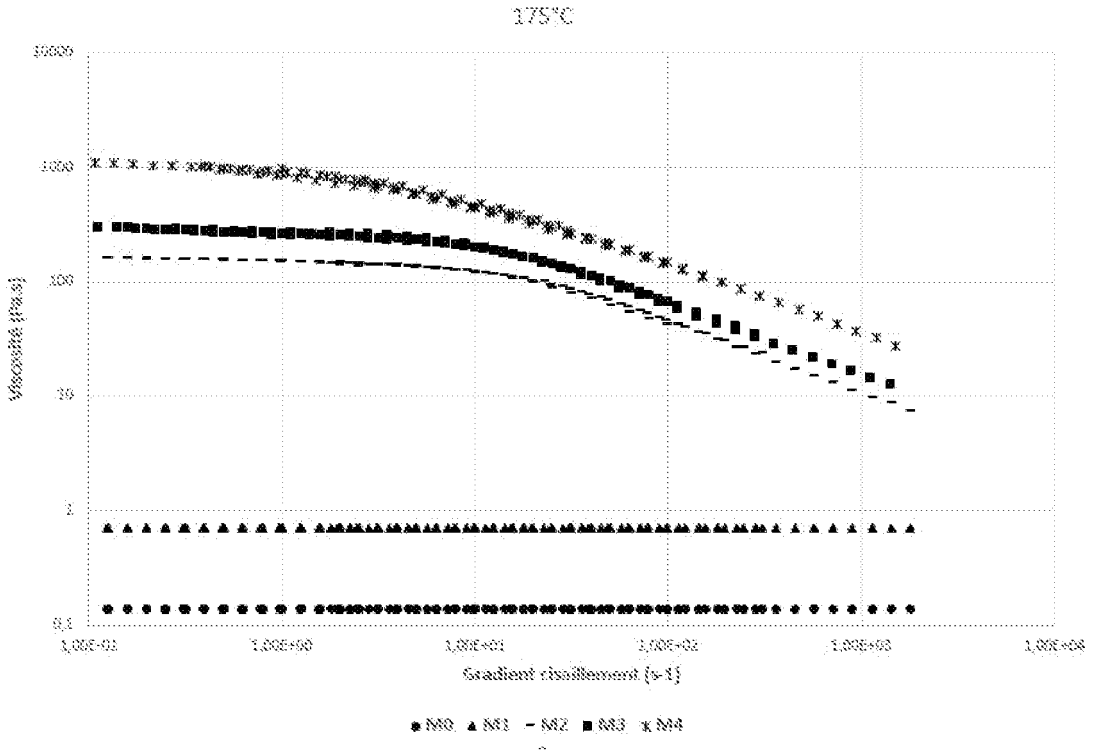
[Fig. 1]


140°C
gradient cisaillement (s-1)
M0 M1 M2 M3 M4

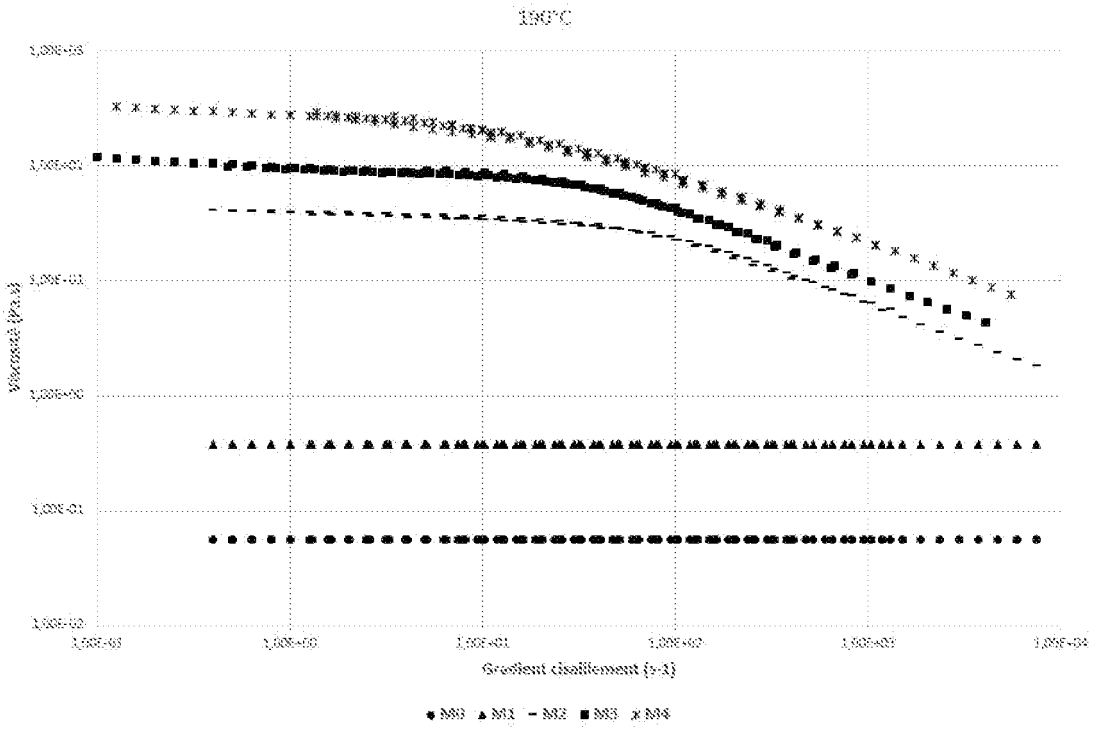
[Fig. 2]


160°C
Gradient de cisaillement (s-1)
M0 M1 M2 M3 M4

[Fig. 3]


175°C
Viscosité (Pa.s)
Gradient cisaillement (s-1)
M0 M1 M2 M3 M4

[Fig. 4]


190°C
Viscosité (Pa.s)
Gradient cisaillement (s-1)
M0 M1 M2 M3 M4

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

WO 2006/077153 A2 (ARKEMA FRANCE [FR];
GUERRET OLIVIER [FR] ET AL.)
27 juillet 2006 (2006-07-27)

EP 2 154 171 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP])
17 février 2010 (2010-02-17)

EP 2 886 576 A1 (MITSUBISHI RAYON CO [JP])
24 juin 2015 (2015-06-24)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT