

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 15092

(54) Feuille lamellaire en résine renforcée par de la fibre de verre et son procédé de préparation.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 32 B 27/30, 1/00, 17/04, 27/06, 27/36;
C 08 K 5/14, 5/17; C 08 L 25/04, 27/14, 33/08,
C 08 L 33/10, 67/06.

(22) Date de dépôt..... 7 juillet 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 6 juillet 1979, n° 85 021/1979 et 5 juin 1980, n° 74 927/1980.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Yukinori Ozaki et Hidemi Soda.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Feuille lamellaire en résine renforcée par de la fibre de verre et son procédé de préparation.

L'invention concerne des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre, ainsi que son
5 procédé de préparation. Plus particulièrement, elle vise des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre présentant d'excellentes qualités de résistance vis-à-vis des conditions atmosphériques et des produits chimiques ainsi que d'excellentes qualités de clarté, ainsi qu'un
10 procédé de fabrication.

Jusqu'à présent, les feuilles de résine renforcée par de la fibre de verre, obtenues par une première imprégnation de fibres de verre avec une résine polyester insaturé, suivie d'une étape au cours de laquelle la résine "prend"
15 dans les fibres de verre, ont été obtenues sous la forme de feuilles plates et de feuilles ondulées et utilisées de façon extensive pour les serres et autres types de construction ou pour des panneaux intérieurs et extérieurs de récipients. Les feuilles de résine renforcée par de la fibre de verre
20 dans lesquelles on utilise des résines de polyester insaturé présentent l'inconvénient que, lorsque leurs couches de surface de résine sont usées ou égratignées, après un usage prolongé, les fibres de verre situées au-dessous se trouvent exposées à cause de la rupture des couches de surface, l'eau
25 de pluie et les liquides chimiques pouvant alors pénétrer dans les profondeurs des feuilles de résine renforcée de fibres de verre, par phénomène de capillarité et être responsables d'une rapide dégradation totale des feuilles. En conséquence, ces feuilles sont dépourvues non seulement de
30 résistance mais aussi de clarté. Pour l'usage dans les serres ainsi que dans les autres types de construction dans lesquelles la clarté doit être retenue, particulièrement en termes de transmission de lumière, et qui doivent demeurer intact pendant longtemps, en conséquence, ces feuilles de résine
35 renforcée par de la fibre de verre disponibles sous la

forme de feuilles plates et de feuilles ondulées ont présenté des problèmes non résolus à ce jour.

Afin de surmonter les inconvénients présentés par les feuilles de résine renforcée par de la fibre de verre dans lesquelles on utilise les polyesters insaturés, on a proposé une méthode qui comprend le revêtement de la surface d'une telle feuille de résine avec une couche ayant un contenu en résine élevé ou une couche formée uniquement de résine, augmentant par là la résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques et en même temps faisant décroître la perte de clarté qui se produit avec le temps. L'effet obtenu par cette méthode, cependant, ne répond pas aux exigences. Un autre procédé proposé dans un but d'amélioration (brevet américain n° 3 265 556) comprend la formation d'une feuille lamellaire de la feuille de résine en superposant sur la surface de la feuille de résine une pellicule telle que du fluorure de polyvinyl présentant d'excellentes qualités vis-à-vis de la résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques et en conséquence évitant à la feuille de résine de perdre sa clarté avec le temps. La pellicule de fluorure de polyvinyl, cependant, présente de piètres qualités vis-à-vis de l'adhérence à la résine polyester insaturé et tend souvent à s'écailer de la feuille de résine avant que la pellicule elle-même commence à montrer un signe quelconque de dégradation.

L'un des aspects de cette invention est de fournir une feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre présentant d'excellentes qualités vis-à-vis de la résistance aux conditions atmosphériques, aux produits chimiques et d'excellentes qualités vis-à-vis de la clarté.

Un autre aspect de l'invention est de fournir un procédé de fabrication de feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre présentant les propriétés ci-dessus indiquées à une échelle commerciale avec une haute reproductibilité.

Ces aspects de l'invention sont obtenus par une

feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre qui comprend une couche vulcanisée d'une résine renforcée par de la fibre de verre en utilisant une résine de polyester insaturé (I) et une couche de surface d'une

5 pellicule de fluorure de polyvinyl superposée sur au moins l'une des surfaces opposées de la susdite couche de résine vulcanisée, dans laquelle la résine de polyester insaturé (I) comprend (A) 40 à 80% en poids d'un polyester insaturé dérivé d'un motif acide contenant 20 à 90% de moles d'au

10 moins un composé choisi dans le groupe constitué par les acides polybasiques α, β - insaturés et leurs anhydrides, et un motif polyalcool contenant 10 à 40% en moles de diéthylène-glycol et (B) 60 à 20% en poids d'un monomère éthylénique insaturé contenant une quantité allant de 0,1 à 0,6 mole,

15 par mole de diéthylèneglycol utilisée dans la préparation du polyester insaturé (A), d'un ester acrylique ou d'un ester méthacrylique et qui, en étant vulcanisé, présente un indice de réfraction dans le domaine de 1,50 à 1,56 à 25°C.

De plus, les aspects ci-dessus mentionnés sont

20 réalisés par un procédé de production d'une feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre composée d'une couche vulcanisée de résine renforcée par de la fibre de verre et d'une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle superposée sur au moins l'une des surfaces

25 opposées de la couche de résine vulcanisée, lequel procédé comprend l'imprégnation des fibres de verre avec une composition de résine résultant de l'addition d'un système d'agent de vulcanisation à la résine polyester insaturé ci-dessus mentionnée (I), l'interposition des fibres de verre

30 imprégnées de résine entre deux pellicules dont l'une au moins est une pellicule de fluorure de polyvinyle, et une étape au cours de laquelle on vulcanise la résine imprégnant les fibres de verre.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de ce

35 qui suit accompagné de dessins qui ne sont pas limitatifs dans lesquels :

- la figure 1 est une coupe partielle d'un mode de

réalisation typique des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre selon la présente invention,

- la figure 2 est une coupe partielle d'un autre mode de réalisation de la feuille lamellaire conforme à l'invention,

- la figure 3 est une coupe partielle d'encore un autre mode de réalisation de la feuille lamellaire conforme à l'invention,

- la figure 4 est une coupe partielle d'un autre mode de réalisation de feuille lamellaire conforme à l'invention.

La feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre selon la présente invention est formée en superposant une couche de surface 12 d'une pellicule de fluorure de polyvinyle sur une surface d'une couche vulcanisée ondulée 10 d'une résine renforcée par la fibre de verre comme montré sur la figure 1. Sinon, elle peut être formée en superposant les couches de surfaces 22 et 24 d'une pellicule de fluorure de polyvinyle sur chacune des surfaces opposées d'une couche vulcanisée ondulée 20 d'une résine renforcée par de la fibre de verre comme représenté à la figure 2. Elle peut en outre être formée en superposant une couche d'une surface 32 d'une résine de fluorure de polyvinyle sur une surface d'une couche plate vulcanisée 30 d'une résine renforcée par de la fibre de verre comme illustré à la figure 3. Elle peut être également formée en superposant les couches de surfaces 42 et 44 de pellicules de fluorure de polyvinyle sur la surface opposée d'une couche plate vulcanisée 40 d'une résine renforcée de fibre de verre comme illustré à la figure 4. La pellicule de fluorure de polyvinyle utilisée pour former la couche de surface de la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre conforme à l'invention peut être choisie parmi les pellicules de fluorure de polyvinyle connues disponibles dans le commerce, la surface n'ayant pas été traitée avec un agent de démoulage. On désire que cette pellicule ait une épaisseur d'au moins 10 microns, de

préférence allant de 20 à 100 microns. Un exemple typique d'une telle pellicule de fluorure de polyvinyle est une pellicule de fluorure de polyvinyle fabriquée par la Société E.U. Dupont de Nemours & Co., Inc. et commercialisée sous la
5 marque "TEDLAR 100 BG-15UT".

La résine de polyester insaturé (I) utilisée dans la présente invention est composée de (A) un polyester insaturé et (B) un monomère insaturé éthylénique. Ce polyester insaturé (A) dérive d'un motif acide contenant 20 à 90% de
10 moles d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué des acides polybasiques α,β -insaturés ainsi que leurs anhydrides et des motifs polyalcools contenant 10 à 40% en moles de diéthylèneglycol. L'obtention du polyester insaturé (A) à partir du motif acide ci-dessus mentionné et du motif
15 polyalcool peut être effectuée par n'importe quelle méthode connue dans le domaine de la technique.

A titre d'exemples, comme acide polybasique α,β -insaturé ou comme anhydride, contenu en quantité de 20 à 90% en moles dans le motif acide, on peut notamment citer l'acide
20 maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique et l'acide itaconique. Des exemples d'autres acides polybasiques et d'autres anhydrides utilisés en liaison avec les acides polybasiques α,β -insaturés ainsi que leurs anhydrides pour former le motif acide comprennent l'acide phtalique,
25 l'anhydride phtalique, l'acide chlorendique (acide hexachloro-endométhylène tétrahydro-phtalique), l'anhydride chlorendique, l'anhydride tétrahydrophtalique, l'acide iso-phtalique, l'anhydride tétrachlorophtalique, l'anhydride tétrabromophtalique, l'acide adipique, l'acide téréphtalique, l'acide
30 succinique, l'acide sébacique, l'acide trimellitique, l'acide benzène tétracarboxylique, et les produits obtenus par réaction Diels-Alder entre les composés diéniques et l'anhydride maléique tel que l'acide nadique. Si la quantité d'acide polybasique α,β -insaturé ou d'anhydride correspondant
35 est inférieure à 20% en moles calculée sur le motif acide, la résine de polyester insaturé obtenue devient trop molle. Inversement, si la quantité dépasse 90% en moles, la chaleur

dégagée lorsque la résine polyester insaturé résultante est vulcanisée tend à s'élever trop et produit des fissures dans la résine. Ainsi, n'importe quelle déviation du domaine sus-indiqué n'est pas souhaitable.

- 5 Des exemples d'autres polyalcools utilisés en liaison avec l'éthylèneglycol pour former le motif polyalcool comprennent l'éthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le polypropylèneglycol, le 1,3-butylèneglycol, le néopentylglycol, le bis-phénol
- 10 hydrogéné A, l'éther monoallyl de triméthylolpropane, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane diol, et la glycérine. Dans ce cas, le diéthylèneglycol doit être contenu dans une quantité allant de 10 à 40% moles calculée sur le motif polyalcool. Si la quantité de diéthylèneglycol est inférieure à 10% moles,
- 15 l'adhérence entre la résine polyester insaturé résultante et la pellicule de fluorure de polyvinyle devient inférieure. Inversement, si la quantité dépasse 40% moles, l'indice de réfraction que la résine de polyester insaturé résultante présente, après la vulcanisation devient trop élevée et la
- 20 résine vulcanisée devient molle. Ainsi, n'importe quelle déviation du domaine ci-dessus indiqué se révèle indésirable.

- Le monomère insaturé éthylénique (B) à utiliser dans la présente invention contient une quantité allant de 0,1 à 0,6, par mole de diéthylèneglycol utilisée pour
- 25 l'obtention du polyester insaturé (A) d'ester méthacrylique ou d'ester acrylique. Si la quantité d'ester est inférieure à 0,1 mole, l'adhérence entre la résine de polyester insaturé résultante et la pellicule de fluorure de polyvinyle devient pauvre. Inversement, si la quantité dépasse 0,6 mole, la
- 30 pellicule de fluorure de polyvinyle fond ou gonfle à un point tel que l'amélioration dans la résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques qui sont visés dans l'invention ne peut pas être facilement obtenue.

- Des exemples d'esters méthacryliques ou d'esters
- 35 acryliques à utiliser dans la présente invention comprennent le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le diméthacrylate d'éthylène-

glycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol et l'acrylate de crotyle. Des exemples d'autres monomères utilisés en relation avec l'ester méthacrylique ou l'ester acrylique pour former le monomère insaturé éthylénique (B) comprennent le styrène, le chloro-styrène, le vinyle toluène, l'acétate de vinyle et l' α -méthyle styrène.

10 La résine polyester insaturée (I) comprend 40 à 80% en poids de polyester insaturé (A) et 60 à 20% en poids de monomère insaturé éthylénique (B) et, après vulcanisation présente un indice de réfraction dans le domaine de 1,50 à 1,56 à 25°C. Si l'indice de réfraction dévie de ce domaine, 15 il y a l'inconvénient que la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre que l'on veut obtenir présente une faible clarté. La résine de polyester insaturé (I) peut être utilisée avec l'incorporation de quantités appropriées de stabilisant, d'absorbant d'ultra-violet et d'autres 20 additifs similaires généralement utilisés dans ce domaine. La feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre qui est obtenue en imprégnant les fibres de verre avec la résine de polyester insaturé (I) décrit ci-dessus et la vulcanisation de la résine tel que maintenu en contact avec 25 la pellicule de fluorure de polyvinyle, présente une haute résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques et souffre de moins de dégradations de clarté que les feuilles conventionnelles de résine renforcée par de la fibre de verre. Si un acide polybasique (II) est ajouté à la 30 résine polyester insaturé ci-dessus mentionnée avant que la résine (I) n'ait été vulcanisée, alors l'adhérence entre la couche vulcanisée de résine renforcée par la fibre de verre et la pellicule de fluorure de polyvinyle est améliorée. En conséquence, la feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre obtenue présente une bien meilleure 35 résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques.

L'acide polybasique (II) est représenté par au moins l'un des groupes de formules générales (1), (2), (3) et (4) indiquées ci-dessous.

Formule générale (1) : $\text{HOOC}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n\text{COOH}$

- 5 dans laquelle R_1 représente l'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_2 représente l'hydrogène le groupe hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n est 0 ou 1, de préférence R_1 est l'hydrogène, R_2 est l'hydrogène ou le groupe hydroxy et n vaut 0 ou 1.

- 10 Formule générale (2) : $\text{HOOC}-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{CR}_5\text{R}_6-\text{COOH}$

- dans laquelle R_3 et R_5 sont chacun un hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_6 sont chacun un hydrogène, un radical hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence R_3 et R_5 sont chacun un hydrogène, et
15 R_4 et R_6 sont chacun un hydrogène ou un radical hydroxy.

Formule générale (3) : $\text{HOOC}-\text{CR}_7\text{R}_8-\text{CR}_9\text{R}_{10}-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-\text{COOH}$ dans laquelle R_7 , R_9 et R_{11} sont chacun un hydrogène, un radical hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et R_8 , R_{10} et R_{12} sont chacun un hydrogène, un radical carboxyle ou

- 20 alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence R_7 , R_9 et R_{11} sont chacun un hydrogène ou un radical hydroxy, et R_8 , R_{10} et R_{12} sont chacun un hydrogène ou groupe carboxylique.

Formule générale (4) : $\text{HOOC}-\text{CR}_{13}=\text{CR}_{14}-\text{COOH}$

- dans laquelle les deux groupes COOH attachés à la double
25 liaison carbone-carbone dans la position cis et R_{13} et R_{14} sont chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence R_{13} et R_{14} sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

- Des exemples d'acide polybasique représentés par la
30 formule générale (1) comprennent l'acide oxalique, l'acide malonique et l'acide tartronique.

Des exemples d'acide polybasique représentés par la formule générale (2) comprennent l'acide succinique, l'acide malique et l'acide tartarique.

- 35 Des exemples d'acide polybasique représentés par la formule générale (3) comprennent l'acide glutarique, l'acide citrique et l'acide dioxy-glutarique.

Des exemples d'acide polybasique représentés par la formule générale (4) comprennent l'acide maléique et l'acide citraconique.

En tant qu'acide polybasique (II), un ou plusieurs
5 membres choisis dans le groupe d'acides polybasiques décrits ci-dessus sont utilisés. La quantité d'acide polybasique à utiliser doit être comprise dans le domaine de 0,003 à 0,1 partie en poids, de préférence de 0,005 à 0,05 partie en poids, calculée sur 100 parties en poids de résine polyester
10 insaturé (I). Parmi les acides polybasiques variés énumérés ci-dessus, l'acide oxalique se révèle être particulièrement préférable.

Les principales opérations et les principaux résultats de la présente invention ne se manifestent pas entièrement
15 ment lorsque cet acide polybasique (II) est ajouté au motif acide ou au motif polyalcoolique pour faire le polyester insaturé (A) avant la synthèse du polyester insaturé (A) ou lorsque il est ajouté au cours de la synthèse. L'addition de l'acide polybasique (II) à la résine de polyester insaturé
20 peut être obtenue soit en dissolvant de façon homogène l'acide polybasique (II) dans le monomère éthylénique insaturé et en mélangeant la solution résultante avec la résine de polyester insaturé (I) ou en ajoutant directement l'acide polybasique (II) à la résine de polyester insaturé (I) et en les agitant
25 avec ou sans application de chaleur, en une solution homogène. Autrement, l'addition peut être accomplie en ajoutant d'abord l'acide polybasique (II) au polyester insaturé (A) et en mélangeant ensuite le mélange résultant avec le monomère éthylénique insaturé (B).

30 Les fibres de verre qui sont utilisées en relation avec la résine de polyester insaturé (I) pour former la couche vulcanisée de résine renforcée par la fibre de verre peuvent être choisies parmi les différents types de fibres de verre. La forme des fibres de verre utilisées peut être
35 choisie de façon appropriée à partir des formes variées telles que filés de verre, matelas de surface de verre, filaments coupés, matelas de filaments coupés, armure satin,

armure unie, armure croisée 212 et tous les autres types d'armure apparentés.

Le rapport de mélange entre la résine de polyester insaturé (I) et les fibres de verre doit tomber dans le
5 domaine de 20 à 200 parties en poids, de préférence de 30 à 100 parties en poids de ce dernier à 100 parties en poids du premier.

La fabrication de la feuille lamellaire renforcée par la fibre de verre conforme à l'invention peut être
10 effectuée par n'importe quel procédé décrit ci-dessous à titre d'exemple. Evidemment, ces exemples sont donnés à titre illustratif et nullement limitatifs de la portée de l'invention.

(a) Méthode de laminage continu.

15 Cette méthode produit des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre par des étapes de préparation d'une composition de résine en ajoutant le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) ou au mélange de résine de polyester insaturé (A)
20 avec l'acide polybasique (II), en faisant imprégner les fibres de verre avec la composition de résine pour qu'elle s'interpose de façon continue entre deux pellicules, en faisant passer l'élément composite du type "sandwich" résultant entre deux rouleaux opposés en mouvement donnant ainsi une
25 épaisseur fixée à l'élément composite et en vulcanisant l'élément composite dans un four de vulcanisation tandis que l'on soumet éventuellement l'élément composite à un traitement de laminage. Au moins l'une des deux pellicules utilisées dans ce cas doit être une pellicule de fluorure de polyvinyle.
30 La pellicule restante peut être celle de fluorure de polyvinyle, de cellophane ou de polyester. Le type de cette pellicule n'est pas spécifiquement limité. Il faut remarquer que la pellicule de cellophane ou de polyester s'écaille facilement de la résine polyester insaturé (I) après que la résine
35 a été vulcanisée.

Lorsque les rouleaux utilisés dans la mise en oeuvre de ce procédé possèdent des périphéries ondulées, les

feuilles lamellaires de résine renforcée par la fibre de verre sont produites sous forme de feuilles ondulées.

(b) Méthode de moulage par injection de résine.

Par cette méthode on obtient des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre en plaçant une pellicule de fluorure de polyvinyle sur la surface interne d'un moule métallique fermé, en remplissant la cavité centrale avec des fibres de verre, en introduisant en force, dans le moule, la composition de résine préparée en mélangeant la résine de polyester insaturé (I) seule ou le mélange de la résine de polyester insaturé (I) et l'acide polybasique (II) avec le système d'agent de vulcanisation et en chauffant le moule et son contenu à des températures allant de 60 à 100°C, vulcanisant ainsi la composition de résine.

15 (c) Procédé de moulage par compression.

Par cette méthode, on obtient des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre en plaçant la pellicule de fluorure de polyvinyle sur la surface intérieure de moules de métal appropriés, maintenus à des températures élevées, dans le domaine de 60 à 110°C, puis en remplissant la cavité avec la composition de résine préparée par addition d'un système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) ou la composition de résine préparée par addition de l'acide polybasique (II) et le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) en relation avec les fibres de verre et en soumettant le contenu du moule au moulage par compression.

(d) Méthode de moulage en sac.

Par cette méthode, on obtient des feuilles lamellaires de résine renforcée par de la fibre de verre en remplissant un sac fait de la pellicule de fluorure de polyvinyle avec la composition de résine préparée par addition du système d'agent vulcanisant à la résine de polyester insaturé (I) ou la composition de résine préparée par addition d'acide polybasique (II) et le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) en relation avec les fibres de verre et en soumettant le sac et

son contenu au moulage et à la vulcanisation, tandis qu'on les garde pressés contre un moule donné sous une pression pneumatique ou hydraulique.

(e) Méthode par tournage de filament.

5 Par cette méthode, on obtient des feuilles lamellaires de résine renforcée par la fibre de verre en mettant en contact les fibres de verre avec la composition de résine préparée par addition d'un système d'agent vulcanisant à la résine de polyester insaturé (I) ou la composition de résine
10 préparée par addition de l'acide polybasique (II) et le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) et en soumettant le tournage de la fibre autour d'un moule donné ayant une pellicule de fluorure de polyvinyle sur sa surface et en vulcanisant la résine.

15 Dans les feuilles lamellaires de résine renforcée par la fibre de verre obtenues comme décrit ci-dessus, la couche vulcanisée de résine renforcée par la fibre de verre et la couche en surface de pellicule de fluorure de polyvinyle sont intégralement vulcanisées et attachées de façon intime et
20 solide l'une à l'autre. Le côté de la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre contenant la couche de surface de la pellicule de fluorure de polyvinyle présente d'excellentes qualités de résistance aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques.

25 Le système d'agent de vulcanisation utilisé dans le cadre de la présente invention peut consister uniquement en un catalyseur ou peut être formé d'un catalyseur et d'un initiateur. En tant que catalyseur, on peut utiliser un mélange de deux ou plusieurs constituants choisis dans le
30 groupe constitué par les cétones peroxydes tels que la méthyléthyl cétone peroxyde et la cyclohexanone peroxyde ; les diacyl peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de parachlorobenzoyle, le peroxyde de 2,4-dichloro-benzoyle, le peroxyde caprylique, le peroxyde de lauroyle et l'acétyl
35 peroxyde ; les dialkyl peroxydes tels que le peroxyde di-tertiaire-butylique ; les peresters alkyliques tels que le t-butyl perbenzoate, le t-butyl peracétate, le t-butyl

peroctoate, le t-butyl peroxy isobutyrate et le di-tertiaire butyl perphtalate ; les alkyl hydroxyperoxydes tels que le t-butyl hydroperoxyde et l'hydroperoxyde de cumène ; et les percarbonates. La quantité de catalyseur à utiliser est de
5 0,3 à 5 parties en poids, de préférence de 0,5 à 2 parties en poids, calculée sur 100 parties en poids de résine de polyester insaturé (I). L'initiateur qui est éventuellement utilisé en relation avec le catalyseur peut être choisi dans
10 le groupe constitué de savons sous forme de sel métallique tels que le naphténate de cobalt, l'octoate de cobalt, le naphténate de manganèse, l'octoate de vanadyle et le
naphténate de cuivre ; des sels d'ammonium quaternaire tels que le chlorure d'ammonium triméthyle lauryle ; les polyamines aliphatiques tels que la diéthylène triamine, la pentaéthylène
15 hexamine et la triéthylène pentamine ; les amines tertiaires telles que la diméthylaniline et la N-n-diéthylaniline ; et les amines secondaires telles que la diphényle amine, la diéthylamine et la dilaurylamine. La quantité de l'initiateur utilisé doit être comprise dans le domaine de 0,005 à 2 parties
20 en poids, de préférence de 0,01 à 1 partie en poids, calculée sur 100 parties en poids de résine de polyester insaturé (I).

Dans la production de feuilles lamellaires de résine renforcée de fibres de verre selon la présente invention, la mise en forme de la feuille lamellaire de résine est
25 accomplie de façon particulièrement avantageuse en utilisant à la fois un alkyl hydroperoxyde et un diacyl peroxyde tel que le catalyseur et un mélange de deux ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué de polyamines aliphatiques, d'amines secondaires et de sels d'ammonium quaternaire en tant
30 qu'initiateur, éventuellement en relation avec un savon sous forme de sels métalliques. L'application d'un tel système catalyseur décrit ci-dessus permet à la résine de polyester insaturé (I) de subir une gélation de façon progressive au cours du procédé de mise en forme et en conséquence d'assumer
35 une forme donnée sans déformation, et, après le procédé de mise en forme, la vulcanisation rapide. L'utilisation du système de catalyseur, en conséquence, permet à la feuille

lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre formée sous forme d'une feuille ondulée d'être fabriquée avec une haute efficacité.

L'addition du système d'agent de vulcanisation à la
5 résine de polyester insaturé (I) peut être effectuée soit en dissolvant de façon homogène le catalyseur et l'initiateur respectivement dans la résine de polyester insaturé (I), pour obtenir la composition de résine et par la suite en imprégnant les fibres de verre avec la composition de résine ou en
10 ajoutant le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I) et, en même temps en imprégnant les fibres de verre avec la composition de résine résultante dans le cas de la méthode de moulage par injection de résine. La portée de l'invention n'est pas limitée par le temps et la
15 façon dont on ajoute le système d'agent de vulcanisation à la résine de polyester insaturé (I).

La feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre obtenue comme décrit ci-dessus selon la présente invention présente de bonnes qualités de résistance
20 aux conditions atmosphériques et aux produits chimiques, souffre très peu de la dégradation de clarté par vieillissement et présente une bonne transmission de lumière. Les feuilles lamellaires plates ou ondulées obtenues conformément à la présente invention, en conséquence, sont utiles comme
25 panneaux utilisés dans les serres et les autres types de construction et comme fermetures dans les récipients chimiques, par exemple.

La présente invention sera décrite de façon plus spécifique en faisant référence aux exemples. Dans ces
30 exemples, les parties mentionnées sont exprimées en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1.-

Dans un réacteur, on agite 100 parties d'anhydride maléique, 214,1 parties d'anhydride tétrahydrophtalique,
35 46,4 parties de diéthylèneglycol et 123,3 parties d'éthylèneglycol sous introduction continue d'azote gazeux et application de chaleur, avec la plus haute température fixée à 220°C,

pour effectuer une réaction de condensation par déshydratation. En conséquence, on obtient un polyester insaturé présentant un nombre acide de 44. Puis, en dissolvant ensemble 64 parties de ce polyester insaturé, 34,5 parties de styrène, 1,5 partie de méthacrylate de méthyle et 0,007 partie d'hydroquinone, on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (I)"). La résine (I), lorsqu'elle est vulcanisée, montre un indice de réfraction de 1,55 (mesuré à 25°C ; invariablement applicable par la suite).

10 Dans un mélangeur à lame actionné par une turbine, 100 parties de résine (I) et 0,05 parties de chlorure ammonium triméthyle lauryle sont agités pour former une solution homogène. Par la suite, cette solution est agitée dans le même agitateur avec 1 partie d'hydroperoxyde de cumène et 15 0,4 partie de peroxyde de benzoyle pour totale dissolution. En conséquence, on obtient une composition de résine.

Sur une pellicule en fluorure de polyvinyle (un produit de la firme E.I. Dupont de Nemours & Co. Inc. 25 microns d'épaisseur commercialisé sous la marque de commerce "TEDLAR 100 BG-15UT") déplacée sur une bande 20 transporteuse, on apporte 100 parties de la composition de résine et 30 parties de fibres de verre (brin coupé de verre E) et on étale une pellicule de cellophane éliminable pour les recouvrir. Le "sandwich" composite passe entre deux 25 rouleaux opposés en mouvement rotatoire, est déchargé sous une épaisseur fixe de 0,8 mm, puis est ondulé par passage à travers la fente ouverte en forme de vague disposée à l'intérieur d'un four de vulcanisation, maintenu à des températures allant de 80 à 100°C, puis vulcanisée en étant 30 maintenue à l'intérieur du four pendant 15 minutes. Puis la pellicule de cellophane est retirée. En conséquence, on obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre ondulée (1) contenant une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle sur une des surfaces.

35 EXEMPLE 2.-

Dans un réacteur, on mélange par agitation 100 parties d'anhydride maléique, 127,4 parties d'acide chlrendique,

43,5 parties de diéthylèneglycol et 58,1 parties d'éthylène-
glycol, en introduisant en continu de l'azote gazeux et en
appliquant une certaine chaleur, avec la plus haute tempéra-
ture fixée à 180°C, pour effectuer une réaction de condensation
5 par déshydratation. En conséquence, on obtient un polyester
insaturé ayant un nombre acide de 36. Puis, en dissolvant
ensemble 66,6 parties de polyester insaturé, 29,9 parties de
styrène, 3,5 parties de méthacrylate de méthyle et 0,007
parties d'hydroquinone on obtient une résine de polyester
10 insaturé (ci-dessous désignée par "résine (2)"). Cette résine
(2) lorsqu'elle est vulcanisée présente un indice de
réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de
la résine (2) et 0,03 partie d'une solution de naphténate de
15 cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) sont agitées pour
former une solution homogène.

Dans le même agitateur, la solution résultante est
agitée avec 1 partie d'une solution de diméthylphtalate de
55% de peroxyde de méthyléthyle cétone (ci-dessous désignée
20 par "MEKPO") pour une dissolution complète, afin d'obtenir
une composition de résine. En répétant le procédé de l'exemple
1 et en utilisant la composition de résine, on obtient une
feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre
ondulée (2) ayant une couche de surface d'une pellicule de
25 fluorure de polyvinyle.

EXEMPLE 3.-

En dissolvant ensemble 64 parties de polyester
insaturé obtenu à l'exemple 1, 34,5 parties de styrène,
1,5 partie de méthacrylate de méthyle, 0,011 partie d'acide
30 oxalique et 0,007 partie d'hydroquinone on obtient une résine
de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (3)").
Cette résine (3) lorsqu'elle est vulcanisée présente un
indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique 100 parties de
35 la résine (3) et 0,05 partie de chlorure d'ammonium triméthyle
lauryle sont mélangées pour une totale dissolution. Dans le
même agitateur, la solution résultante est agitée avec

1 partie d'hydroperoxyde de cumène et 0,4 partie de peroxyde de benzoyle pour totale dissolution, pour donner une composition de résine. En répétant le procédé de l'exemple 1, et en utilisant la composition de résine, on obtient une feuille
5 lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre ondulée ayant une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle.

EXEMPLE 4.-

En dissolvant ensemble 66,6 parties du polyester
10 insaturé obtenu à l'exemple 2, 29,9 parties de styrène, 3,5 parties de méthacrylate de méthyle, 0,005 partie d'acide oxalique et 0,003 partie d'hydroquinone, on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (4)". Cette résine (4), lorsqu'elle est vulcanisée,
15 présente un indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de la résine (4) et 0,03 partie d'une solution de naphtédate de cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) sont agitées pour une totale dissolution. Puis, dans le même agitateur, la
20 solution résultante est agitée avec 1 partie de MEKPO pour totale dissolution, pour donner une composition de résine. En répétant le procédé de l'exemple 1 et en utilisant cette composition de résine, on obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre présentant une couche
25 de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle.

EXEMPLE COMPARATIF 1

En dissolvant ensemble 62,4 parties de polyester insaturé obtenu à l'exemple 1, 33,6 parties de styrène, 4 parties de méthacrylate de méthyle et 0,007 partie d'hydro-
30 quinone, on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (5)". Cette résine (5), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice de réfraction de 1,52.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de
35 la résine (5) et 0,03 partie d'une solution de naphtédate de cobalt (ayant un contenu de métal de 6%) sont agitées pour une dissolution totale. Puis, dans le même agitateur, la

solution résultante est agitée avec 1 partie de "MEKPO" pour une totale dissolution pour donner une composition de résine. Lorsque le procédé de l'exemple 1 est répété en utilisant cette composition de résine afin de produire une feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre, la pellicule de fluorure de polyvinyle est partiellement dissoute. En conséquence, on obtient une feuille ondulée ayant la couche vulcanisée de résine renforcée par la fibre de verre partiellement exposée à travers la couche de la surface (feuille lamellaire ondulée comparative (1)).

EXEMPLE COMPARATIF 2

Dans un réacteur, on soumet 100 parties d'anhydride maléique, 64,7 parties d'anhydride phthalique, 39,1 parties de dipropylèneglycol et 94,2 parties de propylèneglycol à une réaction de condensation par déshydratation en suivant le procédé de l'exemple 1, pour obtenir un polyester insaturé ayant un nombre acide de 33. Puis, en dissolvant ensemble 70 parties de polyester insaturé, 30 parties de styrène et 0,007 partie d'hydroquinone, on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (6)"). La résine (6), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de la résine (6) et 0,05 partie d'une solution de naphtéate de cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) sont agitées pour dissolution totale. Ensuite, dans le même agitateur, la solution résultante est agitée avec 0,7 partie de MEKPO pour totale dissolution, pour obtenir une composition de résine. En répétant le procédé de l'exemple 1 et en utilisant cette composition de résine, on obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre (feuille lamellaire ondulée comparative (2)) ayant une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle.

EXEMPLE 5. - Les feuilles lamellaires de résine renforcée par la fibre de verre ondulées obtenues aux exemples 1 à 4 et aux exemples comparatifs 1 et 2 sont testées pour la résistance à l'eau bouillante et pour la clarté. Les résultats de ce test figurent dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU 1

	Exemples				Exemples comparatifs	
	1	2	3	4	1	2
feuille lamellaire ondulée	C.L. (1)	C.L. (2)	C.L. (3)	C.L. (4)	C.C.L.(1)	C.C.L.(2)
résine utilisé	résine(1)	résine (2)	résine(3)	résine(4)	résine(5)	résine(6)
acide polybasique (2) (quantité, partie en poids calculé sur 100 parties en poids de résine polyester insaturé)	-	-	acide oxalique 0.011	acide oxalique 0.005	-	-
pourcentage molaire de diéthylène glycol dans le polyalcool pour l'obtention de polyester insaturé	18,1	30,3	18,1	30,3	18,1	0
rapport molaire de méthacrylate de méthyle au diéthylène glycol dans le polyester insaturé	0,23	0,38	0,23	0,38	0,65	0
indice de réfraction de la résine à l'état vulcanisé (à 25°C)	1,55	1,55	1,55	1,55	1,52	1,55
résistance à l'eau bouillante (en heures) ⁺¹	40	30	50	40	5	5
Transmission de la totalité de la lumière (%) ⁺²	89	89	89	89	80	82

(⁺¹) Indiqué en temps d'intervalle entre le moment où une feuille lamellaire ondulée donnée est immergée dans l'eau bouillante et le moment où la pellicule de fluorure de polyvinyle est écaillée de la feuille lamellaire lorsqu'elle est soulevée avec la pointe d'un couteau.

(⁺²) Mesurée selon la normalisation industrielle japonaise K-6718

EXEMPLE 6.-

Dans un réacteur, on mélange par agitation, 100 parties d'anhydride maléique, 31 parties d'anhydride tétrahydro-
phtalique, 121 parties d'anhydride phtalique, 43,3 parties de
5 diéthylèneglycol, 54,7 parties de dipropylèneglycol et 96,2
parties de propylèneglycol sous introduction continue d'azote
gazeux et application de chaleur avec la plus grande température
fixée à 220°C, pour effectuer une réaction de condensation
par déshydratation et obtenir un polyester insaturé ayant
10 un nombre acide de 32. Puis en dissolvant ensemble 63,1 parties
de ce polyester insaturé, 34 parties de styrène, 2,9 parties de
méthacrylate de méthyle, 0,01 partie d'acide citrique et
0,003 partie d'hydroquinone, on obtient une résine de polyester
insaturé (ci-dessous désignée par "résine (7)").
15 La résine (7), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice
de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de
la résine (7), 0,01 partie d'une solution de naphtéate de
cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) et 0,07 partie de
20 chlorure d'ammonium triéthyle benzyle sont mélangées pour une
totale dissolution. Puis, dans le même mélangeur, la solution
résultante est agitée avec 0,4 partie de peroxyde de benzoyle
et 1 partie d'hydroperoxyde de cumène pour totale dissolution,
pour donner une composition de résine.

25 Sur une pellicule de fluorure de polyvinyle (produit
de E.I. Dupont de Nemours & Co. Inc. 25 microns en épaisseur
commercialisée sous la marque "TEDLAR 100 BG-15UT") déplacée
sur une bande transporteuse, on apporte 100 parties de la
composition de résine et 30 parties de fibres de verre (verre
30 E, bien coupe) et on dépose une pellicule de cellophane en
tant que pellicule détachable afin de les recouvrir.
La composition sandwich résultante passe à travers deux
rouleaux opposés en mouvement rotatoire, déchargés en une
épaisseur fixée de 0,8 mm. Le sandwich composite issu des
35 rouleaux est saisi par les bords opposés par une rame
synchronisée avec la bande transporteuse, tiré dans la
direction de la largeur et en même temps inséré dans

l'ouverture entre les courroies sans fin opposées verticalement, disposées dans un four de vulcanisation maintenu à une température dans le domaine de 100 à 120°C, pressées pour corriger l'épaisseur entre un groupe de rouleaux opposés disposés à l'intérieur de la courroie, et ensuite vulcanisées en étant retenues à l'intérieur du four pendant 10 minutes. Puis, la pellicule de cellophane est retirée. En conséquence, on obtient une feuille plate lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre (1) présentant une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle sur une des surfaces.

EXEMPLE 7.-

On dissout ensemble 66,6 parties du polyester insaturé obtenu dans l'exemple 2, 29,9 parties de styrène, 3,5 parties de méthacrylate de méthyle, 0,01 partie d'acide tartarique et 0,003 partie d'hydroquinone, on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (8)"). La résine (8), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame actionné par une turbine, 100 parties de la résine (8), 7 parties de tris-chloro-éthyle phosphate et 3 parties de tris-phényle phosphate comme agent retardant de flamme et 0,03 partie d'une solution de naphté-nate de cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) en tant qu'initiateur sont agitées pour une dissolution complète. Puis, dans le même agitateur, la solution résultante est mélangée avec 1 partie de MEKPO pour une dissolution totale, pour donner une composition de résine. En répétant le procédé de l'exemple 6 et en utilisant cette composition de résine, on obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre (2) présentant une couche de surface d'une pellicule de fluorure de polyvinyle.

EXEMPLE 8.-

En dissolvant 64 parties de polyester insaturé obtenu à l'exemple 1, 34,5 parties de styrène, 1,5 parties de méthacrylate de méthyle, 0,005 partie d'acide tartronique, 0,005 partie d'acide citraconique et 0,007 partie d'hydroquinone, on obtient une résine polyester insaturée

ci-dessous désignée par "résine (9)"). La résine (9), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de
5 résine (9), 0,005 partie de diphényle amine et 0,01 partie
de chlorure d'ammoniumtriéthyle benzyle sont mélangées pour
une totale dissolution. Puis, dans le même agitateur, la
solution résultante est agitée avec 0,4 partie de peroxyde
de benzoyle et 1 partie d'hydroperoxyde de cumène pour une
10 totale dissolution, pour donner une composition de résine.
En utilisant cette composition de résine et en répétant le
procédé de l'exemple 6, à l'exception du fait que la
pellicule de fluorure de polyvinyle (produit de E.I. Dupont
de Nemours & Co. Inc., 25 microns en épaisseur commercialisé
15 sous la marque de commerce "TEDLAR 100 BG-15UT") est
utilisée à la place de la pellicule de cellophane, on
obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par de
la fibre de verre (3) présentant des couches de surface
d'une pellicule de fluorure de polyvinyle sur les deux
20 surfaces opposées de celle-ci.

EXEMPLE 9.-

En dissolvant ensemble 63,1 parties du polyester
insaturé obtenu dans l'exemple 6, 34 parties de styrène,
2,9 parties de méthacrylate de méthyle, 0,008 partie
25 d'acide succinique et 0,005 partie d'hydroquinone, on obtient
une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par
"résine (10)". La résine (10), lorsqu'elle est vulcanisée,
présente un indice de réfraction de 1,55.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties
30 de la résine (10) et 0,05 partie de chlorure d'ammonium
triéthyle benzyle sont agitées pour une dissolution totale.
Puis, dans le même agitateur, la solution résultante est
agitée avec 0,4 partie de peroxyde de benzoyle et 1 partie
d'hydroperoxyde de cumène pour une totale dissolution, pour
35 donner une composition de résine.

Sur une pellicule de fluorure de polyvinyle préemboutie (produit de E.I. Dupont de Nemours & Co. Inc. 50 microns en épaisseur commercialisée sous la marque de commerce "TEDLAR 200 BG-15UT") déplacée sur une bande

5 transporteuse, on dépose 100 parties de la composition de résine et 50 parties de fibre de verre (verre E, filament coupé) ainsi qu'une pellicule de cellophane en tant que pellicule détachable pour les recouvrir. Le sandwich composite résultant passe entre deux rouleaux opposés en

10 mouvement rotatoire, et en sort avec une épaisseur fixée de 2,5 mm, est inséré dans une paire de courroies sans fin opposées verticalement, disposées dans un four de vulcanisation maintenu à des températures dans le domaine de 80 à 100°C, pressées pour la correction d'épaisseur

15 entre un groupe de rouleaux opposés disposés à l'intérieur de la courroie et vulcanisées en étant retenues à l'intérieur du four pendant 20 minutes. Puis, la pellicule de cellophane est retirée. En conséquence, on obtient une feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de

20 verre plate (4) ayant une couche de surface de pellicule de fluorure de polyvinyle sur l'une des surfaces.

EXEMPLE 10.-

Les feuilles lamellaires de résine renforcée par la fibre de verre obtenue aux exemples 6 à 9 sont

25 testées pour les résistances à l'eau bouillante et pour la clarté. Les résultats de ces tests sont représentés au tableau 2.

TABLEAU 2.

	Exemples				
	6	7	8	9	
feuille lamellaire	F.L. (1)	F.L. (2)	F.L. (3)	F.L. (4)	
résine utilisé	résine (7)	résine (8)	résine (9)	résine (10)	
acide polybasique (2) (quantité, partie en poids calculé sur 100 parties en poids de résine polyester insaturé)	acide citrique 0.01	acide tartarique 0.01	acide tar-tarique 0.005	acide succinique 0.008	
pourcentage molaire de diéthylène glycol dans le polyalcool pour l'obtention de polyester insaturé	19,6	30,3	18,1	19,6	
rappor molaire de méthacrylate de méthyle au diéthylène glycol dans le polyester insaturé	0,46	0,38	0,23	0,46	
indice de refraction de la résine à l'état vulcanisé (à 25°C)	1,55	1,55	1,55	1,55	
résistance à l'eau bouillante (en heures) ⁺¹	35	40	50 ⁺³	40	
Transmission de la totalité de la lumière (%) ⁺²	87	88	85	80	

(⁺¹) Indiqué en temps d'intervalle entre le moment où une feuille lamellaire ondulée donnée est immergée dans l'eau bouillante et le moment où la pellicule de fluorure de polyvinyle est écaillée de la feuille lamellaire lorsqu'elle est soulevée avec la pointe d'un couteau.

(⁺²) Mesurée selon la normalisation industrielle japonaise K-6718

(⁺³) Représente la résistance à l'eau bouillante offerte par les couches de surface opposées.

EXEMPLE 11.-

En dissolvant ensemble 66,3 parties du polyester insaturé obtenu dans l'exemple 2, 29,8 parties de styrène, 2,9 parties de méthacrylate de méthyle, 1 partie de diacrylate d'éthylèneglycol, 0,01 partie d'acide oxalique et 0,007 partie d'hydroquinone on obtient une résine de polyester insaturé (ci-dessous désignée par "résine (11)"). La résine (11), lorsqu'elle est vulcanisée, présente un indice de réfraction de 1,55.

10 Dans la résine (11), le pourcentage molaire de diéthylèneglycol dans le motif polyalcool de polyester insaturé est de 30,5% et le rapport molaire total de l'ester méthacrylique (méthacrylate de méthyle) et l'ester acrylique (diacrylate d'éthylèneglycol) dans le monomère éthylénique
15 insaturé au glycol diéthylène est de 0,42.

Dans un agitateur à lame mécanique, 100 parties de la résine (11) et 0,1 partie d'une solution de naphtéate de cobalt (ayant un contenu en métal de 6%) sont agitées pour une dissolution totale. Puis, dans le même agitateur, la
20 solution résultante est agitée avec 1 partie de MEKPO et 0,2 partie de peroxyde de benzoyle pour une totale dissolution, pour donner une composition de résine.

Séparément, dans une paire de moules assortis composés d'une coquille intérieure et d'une coquille exté-
25 rieure faites de FRP, équipées sur les rebords extérieurs d'un système de pincement en caoutchouc et possédant une cavité en forme de coupe d'un mètre de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, une pellicule de fluorure de polyvinyle (produit de E.I. Dupont de Nemours & Co., Inc. commercialisé
30 sous la marque "TEDLAR 100 BG-15UT") de 25 microns d'épaisseur préfabriqué à la forme d'une coupe est mise en position sur la surface interne de la coquille externe et une pellicule de fluorure de polyvinyle (produit de E.I. Dupont de Nemours & Co. Inc. commercialisé sous la marque "TEDLAR 200 BG-15UT")
25 de 50 microns d'épaisseur préfabriqué similairement sous forme d'une coupe est mise en position sur la surface interne de la coquille interne. Les fibres de verre (verre E, matelas

de filament coupé) sont interposées entre les deux pellicules dans les moules. Puis, la composition de résine préparée comme décrit ci-dessus est introduite en force par l'entrée de la résine à l'intérieur de la cavité enfermée avec les deux pellicules pour imprégner les fibres de verre. Les moules et leurs contenus sont laissés dans une pièce maintenue à 60°C pendant 20 minutes puis à une température élevée de 100°C pendant 20 minutes pour vulcaniser la composition de résine. En conséquence, on obtient une feuille lamellaire en forme de coupe ayant des couches de surface de pellicule de fluorure de polyvinyle sur les surfaces opposées à celles-ci. En joignant les deux feuilles lamellaires en forme de coupe bord à bord, on obtient un réservoir d'eau globulaire présentant d'excellentes qualités de résistance aux conditions atmosphériques et chimiques.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de réalisation et d'application qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Feuille lamellaire de résine renforcée par de la fibre de verre comprenant une couche vulcanisée de résine renforcée par de la fibre de verre à base de résine de polyester insaturé (I) et une couche de surface de fluorure de polyvinyle formée sur au moins l'une des surfaces opposées de la couche vulcanisée ci-dessus mentionnée, caractérisée en ce que la résine de polyester insaturé (I) comprend (A) de 40 à 80% en poids de polyester insaturé dérivé d'un motif acide contenant 20 à 90% en moles d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué d'acides polybasiques α, β -insaturés et leurs anhydrides correspondants ainsi qu'un motif polyalcool contenant 10 à 40% en moles de diéthylèneglycol et (B) 60 à 20% en poids d'un monomère éthylénique insaturé contenant une quantité allant de 0,1 à 0,6 mole calculée sur les moles de diéthylèneglycol utilisées dans la préparation du polyester insaturé (A), d'un ester acrylique ou ester méthacrylique, la résine vulcanisée présentant un indice de réfraction dans le domaine de 1,50 à 1,56 à 25°C.
2. Feuille lamellaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre est sous la forme d'une feuille ondulée.
3. Feuille lamellaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre est sous la forme d'une feuille plate.
4. Feuille lamellaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de surface de fluorure de polyvinyle est formée sur l'une des surfaces de la couche de résine vulcanisée.
5. Feuille lamellaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de surface de fluorure de polyvinyle est formée sur chacune des surfaces opposées de la couche vulcanisée de résine.
6. Feuille lamellaire selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine à utiliser dans la formation

de la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre contient 0,003 à 0,1 partie en poids, calculé sur 100 parties en poids de résine de polyester insaturé (I), d'acide polybasique (II) représenté par au moins une des

5 quatre formules générales indiquées ci-dessous :

Formule générale (1) : $\text{HOOC}(\text{CR}_1\text{R}_2)\text{COOH}$

dans laquelle R_1 est H ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_2 est H, un radical hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 0 ou 1.

10 Formule générale (2) : $\text{HOOC}-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{CR}_5\text{R}_6-\text{COOH}$

dans laquelle R_3 et R_5 sont chacun un hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_4 et R_6 sont chacun H, un radical hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Formule générale (3) : $\text{HOOC}-\text{CR}_7\text{R}_8-\text{CR}_9\text{R}_{10}-\text{CR}_{11}\text{R}_{12}-\text{COOH}$

15 dans laquelle R_7 , R_9 et R_{11} sont chacun H, un radical hydroxy ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et R_8 , R_{10} et R_{12} sont chacun H, un radical carboxyle ou alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Formule générale (4) : $\text{HOOC}-\text{CR}_{13}=\text{CR}_{14}-\text{COOH}$

20 dans laquelle les deux groupes COOH sont attachés à une double liaison carbone-carbone dans la position cis et R_{13} et R_{14} sont chacun un hydrogène ou un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

7. Feuille lamellaire selon la revendication 6,

25 caractérisée en ce que l'acide polybasique (II) est un composé représenté par au moins l'une des quatre formules générales selon la revendication 6 et dans lesquelles, pour la formule générale (1) R_1 est un hydrogène, R_2 est un hydrogène ou un radical hydroxy et n est 0 ou 1,

30 pour la formule générale (2) R_3 et R_5 sont chacun H et R_4 et R_6 sont chacun un hydrogène ou un radical hydroxy, pour la formule générale (3) R_7 , R_9 et R_{11} sont chacun un hydrogène ou un radical hydroxy et R_8 , R_{10} et R_{12} sont chacun un hydrogène ou un radical carboxylique, et

35 pour la formule générale (4) R_{13} et R_{14} sont chacun un hydrogène ou un radical méthyle.

8. Feuille lamellaire selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'acide polybasique (II) est l'acide oxalique.

5 9. Feuille lamellaire selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'acide polybasique (II) est contenu en quantité allant de 0,005 à 0,05 partie en poids calculé sur 100 parties en poids de résine de polyester insaturé (I).

10 10. Feuille lamellaire selon la revendication 6, caractérisée en ce que la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre est sous la forme d'une feuille ondulée.

15 11. Feuille lamellaire selon la revendication 6, caractérisée en ce que la feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre est sous la forme d'une feuille plate.

12. Feuille lamellaire selon la revendication 6, caractérisée en ce que la couche de surface de fluorure de polyvinyle est formée sur l'une des surfaces de la couche de résine vulcanisée.

20 13. Feuille lamellaire selon la revendication 6, caractérisée en ce que la couche de surface de fluorure de polyvinyle est formée sur chacune des surfaces opposées de la couche vulcanisée de résine.

25 14. Procédé de fabrication d'une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre, comprenant l'étape d'imprégnation des fibres de verre avec une composition de résine préparée en ajoutant un système d'agent de vulcanisation à une résine de polyester insaturé (I) qui comprend (A) 40 à 80% en poids d'un polyester insaturé dérivé d'un motif
30 acide contenant 20 à 90% en moles d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les acides polybasiques α, β -insaturés et leurs anhydrides correspondants et un motif polyalcool contenant 10 à 40% en moles de diéthylèneglycol et (B) 60 à 20% en poids d'un monomère insaturé éthylénique
35 contenant une quantité allant de 0,1 à 0,6 mole, calculée sur la quantité de moles de diéthylèneglycol utilisé dans la préparation du polyester insaturé (A), d'un ester acrylique

ou d'un ester méthacrylique, et qui après vulcanisation, présente un indice de réfraction allant de 1,50 à 1,56 à 25°C, et l'étape d'interposition des fibres de verre imprégnées entre des pellicules dont l'une au moins est du fluorure de polyvinyle, et la vulcanisation de la composition de résine.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le système d'agent de vulcanisation comprend un catalyseur formé d'un alkyle hydroperoxyde et d'un peroxyde de diacycle et d'au moins un initiateur choisi dans le groupe
10 constitué de polyamines aliphatiques, amines secondaires et sels d'ammonium quaternaire.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'initiateur est utilisé en combinaison avec un savon sous forme de sels d'un métal.

15 17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la feuille lamellaire de résine est ondulée par moulage.

18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'une des deux pellicules opposées est une pellicule
20 de fluorure de polyvinyle.

19. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les deux pellicules opposées sont toutes les deux des pellicules de fluorure de polyvinyle.

20. Procédé selon la revendication 14, caractérisé
25 en ce que la résine à utiliser dans la formation d'une feuille lamellaire de résine renforcée par la fibre de verre contient 0,003 à 0,1 partie en poids, calculé sur 100 parties en poids de résine de polyester insaturé (I), d'un acide polybasique (II) défini selon la revendication 6.

30 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'acide polybasique (II) est un composé représenté par l'une au moins des quatre formules générales selon la revendication 7.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé
35 en ce que l'acide polybasique (II) est l'acide oxalique.

23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé

en ce que le système d'agent de vulcanisation comprend un catalyseur formé d'un alkyle hydroperoxyde et d'un peroxyde de diacycle et d'au moins un initiateur choisi dans le groupe constitué de polyamines aliphatiques, d'amines secondaires
5 et de sels d'ammonium quaternaire.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'initiateur est utilisé en combinaison avec un savon sous forme de sels métalliques.

25. Procédé selon la revendication 20, caractérisé
10 en ce que la feuille lamellaire de résine est ondulée par moulage.

26. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'une des deux pellicules opposées est une pellicule de fluorure de polyvinyle.

15 27. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les deux pellicules opposées sont toutes les deux des pellicules de fluorure de polyvinyle.

FIG.1

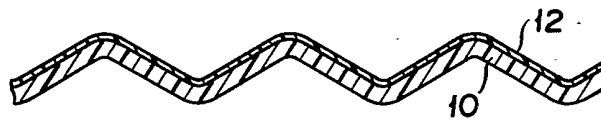


FIG.2

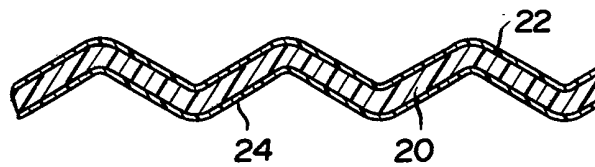


FIG.3

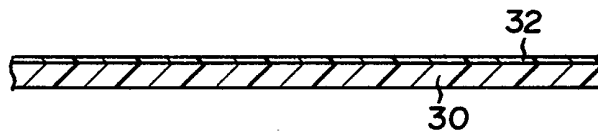


FIG.4

