



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/03/24  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/10/12  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/09/28  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/000741  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2000/059953  
 (30) Priorités/Priorities: 1999/03/31 (99/04042) FR;  
 1999/03/31 (99/04041) FR

(51) Cl.Int.<sup>7</sup>/Int.Cl.<sup>7</sup> C08F 2/06, C08F 2/12

(71) Demandeur/Applicant:  
 CRAY VALLEY S.A., FR

(72) Inventeurs/Inventors:  
 MAGNY, BENOIT, FR;  
 BARBEAU, PHILIPPE, FR;  
 VALETTE, LUDOVIC, FR;  
 PASCAULT, JEAN-PIERRE, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITIONS DE RESINES THERMODURCISSABLES COMPRENANT DES MICROPARTICULES  
 RETICULEES REACTIVES DE TENUE MECANIQUE AMELIOREE

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS COMPRISING CROSS-LINKED REACTIVE MICROPARTICLES  
 WITH IMPROVED MECHANICAL STRENGTH

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne des compositions thermodurcissables, en particulier de revêtements ou de moulage, comprenant des microparticules de polymère réticulées de taille allant de 10 à 300 nm et portant au moins une fonction réactive qui peut réagir avec au moins un des composants réactifs de la composition thermodurcissable. De préférence, ces microparticules portent au moins une deuxième fonction réactive distincte de la première pouvant réagir avec au moins une autre fonction de même type portée par une autre microparticule et/ou par un composant réactif de la composition thermodurcissable. Ces microparticules sont au moins partiellement solubles, miscibles et/ou dispersibles dans la composition thermodurcissable de départ. Les compositions thermodurcissables préférées sont à base de résines type époxy/amine ou de résines polyesters insaturés et/ou de résines vinyl esters. Les revêtements ou pièces moulées obtenus présentent une très bonne tenue mécanique, thermique et chimique, résultant de la présence de ces microparticules.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
12 octobre 2000 (12.10.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/59953 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 2/06,  
2/12[FR/FR]; 22, rue de Député Hallez, F-67500 Haguenau  
(FR). BARBEAU, Philippe [FR/FR]; 10, rue Etienne  
Dolet, F-60100 Creil (FR). MAGNY, Benoit [FR/FR]; 32,  
allé Louise Labé, F-60550 Verneuil en Halatte (FR).(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/00741(74) Représentant commun: CRAY VALLEY SA; Service  
Propriété Industrielle, Boîte postale 22, F-60550 Verneuil  
En Halatte (FR).

(22) Date de dépôt international: 24 mars 2000 (24.03.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (national): BR, CA, CZ, HU, IL, JP, KR,  
MX, NO, PL, SI, SK, US.

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/04041 31 mars 1999 (31.03.1999) FR  
99/04042 31 mars 1999 (31.03.1999) FR(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): CRAY  
VALLEY SA [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet,  
F-92800 Puteaux (FR).(48) Date de publication de la présente version corrigée:  
15 mars 2001

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): PAS-  
CAULT, Jean-Pierre [FR/FR]; 40, rue Château-Gaillard,  
F-69900 Villeurbanne (FR). VALETTE, Ludovic(15) Renseignements relatifs à la correction:  
voir la Gazette du PCT n° 11/2001 du 15 mars 2001, Section  
II

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS COMPRISING CROSS-LINKED REACTIVE MICROPARTICLES  
WITH IMPROVED MECHANICAL STRENGTH(54) Titre: COMPOSITIONS DE RESINES THERMODURCISSABLES COMPRENANT DES MICROPARTICULES RETICU-  
LEES REACTIVES DE TENUE MECANIQUE AMELIOREE

(57) Abstract: The invention relates to thermosetting compositions, especially for coverings or moulding purposes, comprising cross-linked polymer microparticles having a size ranging from 10 - 300 nm and including at least one reactive function that can react with at least one of the reactive compounds of the thermosetting composition. Preferably, said microparticles have at least a second reactive function that is distinct from the first and able to react with at least one other function of the first type contained by another microparticle and/or by a reactive constituent of the thermosetting composition. The microparticles are at least partially soluble and can be mixed and/or dispersed in the initial thermosetting composition. The preferred thermosetting compositions are of the epoxy/amine resin based variety or are based on unsaturated polyester resins and/or vinyl ester resins. The coverings or moulded objects thus obtained exhibit very good mechanical, thermal and chemical strength as a result of the presence of said particles.

(57) Abrégé: L'invention concerne des compositions thermodurcissables, en particulier de revêtements ou de moulage, comprenant des microparticules de polymère réticulées de taille allant de 10 à 300 nm et portant au moins une fonction réactive qui peut réagir avec au moins un des composants réactifs de la composition thermodurcissable. De préférence, ces microparticules portent au moins une deuxième fonction réactive distincte de la première pouvant réagir avec au moins une autre fonction de même type portée par une autre microparticule et/ou par un composant réactif de la composition thermodurcissable. Ces microparticules sont au moins partiellement solubles, miscibles et/ou dispersibles dans la composition thermodurcissable de départ. Les compositions thermodurcissables préférées sont à base de résines type époxy/amine ou de résines polyesters insaturés et/ou de résines vinyl esters. Les revêtements ou pièces moulées obtenus présentent une très bonne tenue mécanique, thermique et chimique, résultant de la présence de ces microparticules.

WO 00/59953 A1

COMPOSITIONS DE RESINES THERMODURCISSABLES  
COMPRENANT DES MICROPARTICULES RETICULEES REACTIVES DE  
TENUE MECANIQUE AMELIOREE.

La présente invention concerne des compositions  
5 thermodurcissables comprenant des microparticules de polymère  
réticulées (MPR) et réactives, de composition et de fonctionnalité  
adaptée pour obtenir des performances améliorées de la matrice  
thermodure finale en termes de tenue mécanique, thermique et  
chimique. Notamment dans le cas des matrices thermodures de  
10 moulages fragiles, la tenue mécanique élevée peut être traduite par une  
ténacité représentée par une résistance à la fissuration ou une  
résistance aux chocs nettement améliorées, avec une résistance à la  
fissuration pouvant être multipliée par trois, en fonction de la nature et  
du taux de ces microparticules dans ces compositions, tout en  
15 maintenant un module mécanique et une température de transition  
vitreuse, Tg, élevés.

Dans le cas de revêtements thermodurs, la tenue mécanique  
élevée correspond à un bon compromis dureté / flexibilité, la dureté  
étant caractérisable par la résistance du revêtement à la pénétration,  
20 notamment selon la méthode d'indentation, et la flexibilité par  
l'aptitude du revêtement sur le substrat à se déformer sans fissuration  
ou délamination.

Ces compositions thermodurcissables qui peuvent être, par  
exemple, à base de résines type époxy/amine, polyesters insaturés,  
25 vinyl esters ou de mélanges de résines polyesters insaturés/vinyl esters  
ou de résines hybrides polyesters - polyuréthanes insaturés ont des  
applications diverses dans les domaines de revêtements de protection,  
des composites et des pièces moulées de haute tenue thermique,  
mécanique et chimique.

L'amélioration de la tenue mécanique et plus particulièrement de la ténacité (résistance à la fissuration ou résistance aux chocs) des matériaux fragiles, reste toujours un problème à résoudre en particulier dans le cas des matériaux thermodurs, où entre autres 5 contraintes il ne faut pas affecter ni leur mise en œuvre ni leurs performances d'application comme leur dureté ou module et tenue thermique ou chimique en particulier aux solvants.

D'après Polymer, 40, 1677-87, 1999 décrivant l'utilisation des thermoplastiques amorphes et d'après Polymer Int. 30, 11-16, 1993, 10 des élastomères liquides peuvent être utilisés dans la matrice thermodure à des concentrations qui, d'après "Toughened Plastics I", ACS - Advances in Chemistry Series, Washington, 233, 1993 et "Rubber Toughened Plastics" ACS - Advances in Chemistry Series, Washington, 222, 1989 ou "Rubber modified thermoset resins" ACS - 15 Adv. In Chemistry Series, Washington 208, 1984, peuvent varier de 2 à 50% en poids par rapport aux composants réactifs. D'après Olabisi et al dans "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press NY 1979, la dureté et les performances thermiques diminuent quand l'agent d'amélioration de la ténacité mécanique est soluble dans la matrice 20 thermodure.

Parmi les méthodes connues, certaines utilisent des agents miscibles dans les composants précurseurs thermodurcissables de départ, qui induisent une séparation de phase lors de la polymérisation comme décrit dans Adv. Polymer Sci., 128, 95-156, 1997 ou Wiley 25 Polymer Networks Group Review Series, 1 (16), 209-217, 1998 ou Polymer, 39 (11) 2269-2280, 1998 ou Polymer Engin. Sci. 26 (1), 54-62, 1986). Suivant le taux d'agent d'amélioration de la ténacité, la morphologie peut être soit des domaines thermoplastiques ou élastomères type CTBN (Carboxy-Terminated Butadiene Nitrile Rubber), 30 dispersés dans la matrice thermodure ou l'inverse, c'est à dire des

domaines thermodurs dispersés dans la phase thermoplastique ou élastomère, ou une morphologie bicontinue. En général, la ténacité ou la flexibilité n'est améliorée qu'au détriment d'autres performances essentielles comme la résistance chimique, thermique et le module  
5 mécanique ou la dureté, suivant qu'il s'agisse d'une pièce de moulage ou d'un revêtement. Une autre technique d'amélioration de la ténacité consiste à l'incorporation de particules thermoplastiques préformées, en général de l'ordre du micron (selon Chimia, 44, 43-52, 1990) mais le même problème demeure.

10 D'après J. Applied Polymer Sci. 70, 2313-2322, 1998 ou Polym. Bull., 33, 67-74, 1994, des particules d'élastomères core/shell peuvent aussi être utilisées. En général, elles ne sont pas réactives vis à vis de la matrice type époxy/amine mais des particules core/shell fonctionnalisées peuvent être utilisées d'après J. Appl. Polym. Sci. 69,  
15 2069-78, 1998 ou J. Appl. Polym. Sci. 72, 849-858, 1999.

Le problème essentiel à résoudre avec des particules core/shell est l'obtention d'un mélange homogène avec la composition thermodurcissable hôte type époxy/amine (ou polyester insaturé). En général, des mélangeurs à cisaillement très élevé sont nécessaires avec  
20 une procédure de mélange compliquée.

Un deuxième problème rencontré avec les particules core/shell est la viscosité élevée du mélange qui limite sa mise en œuvre facile et plus particulièrement limite le mouillage des charges et des renforts ou le remplissage correct d'un moule pour les applications type composite,  
25 ou limite son utilisation pour l'application sous forme de revêtements de protection en couche mince.

C'est la résolution de ces problèmes que propose la présente invention par l'utilisation de microparticules de polymère réticulées réactives de structure et de fonctionnalité adaptées au milieu hôte,  
30 pour améliorer la tenue mécanique, tout en maintenant une tenue

thermique et chimique élevée. Ces microparticules, essentiellement à base de monomères acryliques éventuellement en présence d'autres monomères vinyliques comme les vinyl aromatiques, sont en général au moins facilement dispersibles et/ou au moins partiellement solubles ou miscibles dans la composition thermodurcissable hôte, avec une viscosité résultante faible.

Un premier objet de l'invention concerne une composition thermodurcissable, comprenant des microparticules réticulées de taille entre 10 et 300 nm, avec lesdites microparticules portant au moins une fonction réactive qui peut réagir avec au moins une fonction réactive portée par au moins un des composants réactifs de la composition thermodurcissable.

Plus particulièrement, l'invention porte sur des compositions thermodurcissables comprenant des microparticules portant au moins une deuxième fonction réactive distincte de la première, pouvant réagir avec au moins une autre fonction de même type portée par une autre microparticule et/ou par au moins un composant réactif de la composition thermodurcissable.

L'invention porte aussi sur l'utilisation des compositions de l'invention dans les revêtements et plus particulièrement dans les revêtements de protection et encore plus particulièrement dans les revêtements de protection de composants, pièces ou appareils électriques ou électroniques ou pour la fabrication de pièces moulées ou de pièces en matériaux composites.

Un autre objet de l'invention concerne des matrices thermodures obtenues à partir des compositions thermodurcissables de l'invention.

Un dernier objet de l'invention concerne des revêtements de protection ou des pièces de moulage ou des pièces en matériaux composites obtenus à partir des compositions thermodurcissables de l'invention.

Les compositions thermodurcissables comprenant des microparticules de polymère réticulées réactives comme définies dans la présente invention peuvent être à base de toute composition thermodurcissable. La définition thermodurcissable comprend tout système réactif monocomposant ou bicomposant qui peut réticuler par voie de polycondensation et/ou de polymérisation radicalaire et/ou par une voie de polymérisation plus spécifique, en passant d'un état liquide ou pâteux ou poudre solide de structure soluble et/ou fusible à un état solide avec une structure infusible et insoluble. Cette définition comprend entre autres toute composition réticulable par au moins une réaction de polycondensation ou au moins une réaction de polymérisation radicalaire, de préférence accélérée par un effet thermique. Le terme "matrice ou revêtement thermodur" correspond au produit obtenu à partir de la réticulation d'au moins une composition thermodurcissable telle que définie ci-dessus.

Comme compositions thermodurcissables typiques, nous pouvons citer sans limitation les systèmes réactifs suivants : époxy/amine, époxy/anhydride, isocyanate/amine, isocyanate/alcool, polyesters insaturés, vinyl esters, mélanges polyesters insaturés et vinyl esters, résines hybrides polyesters insaturés/uréthanes, polyuréthanes-urées, résines réactives de Dicyclopentadiène (DCPD), polyamides réactives. Chaque type de système peut nécessiter une catalyse ou un système spécifique d'amorçage de la polymérisation, qui est bien connu de l'homme du métier. Ces systèmes réactifs thermodurcissables peuvent comporter plusieurs types de composants réactifs qui peuvent réagir entre eux soit directement par réaction de condensation après mélange des composants, soit après mélange et déblocage par chauffage d'une fonction réactive bloquée portée par un des composants (par exemple isocyanate bloqué par phénol réactif par chauffage au dessus de 100°C) soit par polymérisation radicalaire de

fonctions éthyléniquement insaturées par simple amorçage thermique ou en présence d'un système d'amorçage radicalaire qui peut comprendre des amorceurs décomposables thermiquement ou sous l'effet d'un rayonnement ou par réaction et/ou catalyse plus spécifique.

5 Comme exemple de réaction plus spécifique d'une insaturation éthylénique, nous pouvons citer l'addition de Michael avec une amine ou un acide ou un thiol. La préparation de ces systèmes réactifs comme systèmes réactifs mono ou bicomposants, comme leur utilisation en tant que compositions thermodurcissables, sont bien connues par  
10 l'homme du métier, comme décrit dans "Introduction aux matériaux composites" Edition CNRS, 1983, Tome I. La présence dans ces systèmes d'un diluant réactif de faible poids moléculaire peut être nécessaire pour des questions de mise en œuvre et/ou de réactivité et/ou de compatibilité.

15 Les microparticules réticulées réactives présentes dans les compositions thermodurcissables de l'invention sont de taille allant de 10 à 300 nm et de préférence de 10 à 200 nm et portent au moins une fonction réactive, qui réagit avec au moins un composant réactif de la composition thermodurcissable de manière à établir au moins un type  
20 de liaison chimique entre une microparticule et la résine thermodurcissable. Plus préférentiellement, ces microparticules portent au moins une deuxième fonction réactive distincte de la première, pouvant réagir avec au moins une autre fonction de même type portée par une autre microparticule et/ou par au moins un composant réactif  
25 de la composition thermodurcissable. Ainsi, il est possible d'avoir dans les compositions thermodurcissables hôtes deux types de réactions de réticulation distinctes et superposées avec la possibilité de formation de deux réseaux superposés simultanément ou en deux étapes séparées. Selon un cas particulier de l'invention, les microparticules peuvent  
30 porter au moins une fonction réactive par réaction de polycondensation

et au moins une deuxième qui est une insaturation  $\alpha,\beta$  éthylénique polymérisable par voie radicalaire ou réactive par réaction plus spécifique citée plus haut. Il faut aussi préciser que les microparticules telles que définies ci-dessus peuvent être présentes sous forme d'un  
5 mélange de microparticules ayant les caractéristiques définies ci-dessus et pouvant réagir entre elles et avec les composants réactifs de la composition hôte, avec les microparticules mélangées pouvant être de composition différente et/ou de fonctions réactives différentes.

Les microparticules utilisées pour l'invention sont de préférence  
10 au moins partiellement solubles ou miscibles et/ou dispersibles dans la composition de résine thermodurcissable de départ. Le terme soluble est à interpréter ici comme signifiant une solution colloïdale macroscopiquement homogène et transparente.

Les méthodes les plus courantes pour la préparation de  
15 microparticules réticulées sont d'une part la polymérisation en émulsion en milieu aqueux et d'autre part la polymérisation en dispersion en milieu non aqueux de compositions de composés polymérisables comportant entre autres un composé polymérisable comme agent réticulant. Dans les deux cas, le milieu de polymérisation  
20 est non solvant du polymère formé, qui précipite sous forme de particules de polymère. C'est cette deuxième méthode qui est la méthode préférée pour la préparation des microparticules réticulées fonctionnalisées de la présente invention.

De préférence, ces microparticules sont préparées par  
25 polymérisation en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, à partir d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés comprenant :

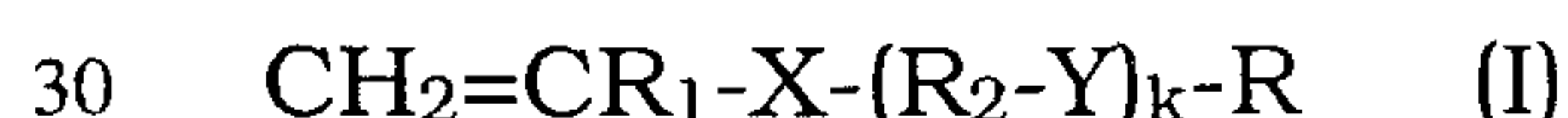
- au moins un monomère A, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, conférant aux  
30 microparticules formées dans ledit milieu non aqueux, une

autostabilisation pendant et après polymérisation, sans aucune addition de polymère ayant une fonction d'agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après polymérisation

- au moins un composé B comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
- au moins un composé C différent de A ou B et comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente d'une insaturation éthylénique
- et en option, au moins un composé D comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire différent de A

Les monomères A conférant aux microparticules formées une autostabilisation telle que définie précédemment, peuvent être sélectionnés parmi les monomères n'ayant qu'une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, de masse moléculaire  $\overline{M_n}$  inférieure à 600 et de préférence inférieure à 400, ayant une seule insaturation éthylénique polymérisable sélectionnée parmi les (méth)acrylates, maléates, vinyles et portée par un groupement aliphatique linéaire ou ramifié ou un groupement alicyclique mono ou polycyclique substitué ou non substitué et pouvant éventuellement porter au moins une fonction f2 réactive différente de l'insaturation éthylénique polymérisable. D'une manière générale, la fonction de stabilisation du monomère A est liée à une adéquation du paramètre de solubilité de ce monomère par rapport à celui du milieu de polymérisation et celui du polymère formé. Le terme " (méth)acrylate " est à interpréter partout comme " acrylate et/ou méthacrylate ".

De préférence, les monomères A ont une structure chimique correspondant à la formule générale (I) suivante :



avec  $R_1 = H, CH_3$

X = ester-(C=O)O-, amide-(C=O) N( $R_3$ )-

Y = ester-O(O=C)-, amide-( $R_3$ )N(C=O)-, uréthane-O(O=C)NH-

$R_2$  = radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, pouvant être substitué par des  
5 groupements fonctionnels tels que OH, comme par exemple un radical  
résultant de l'ouverture du cycle époxy d'un glycidyle éther

$R_3$  = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, H

k = 0 ou 1

R = radical alkyle ou alkényle linéaires ou ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ou  
10 aralkyles substitués sur le cycle aromatique en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, ou radical mono  
ou polycyclique substitué ou non-substitué en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, pouvant  
comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi : acide ou  
anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate bloqué ou non,  
silane.

15 Les monomères A préférés de la formule (I) correspondent à R  
choisi parmi : l'isobornyle, le lauryle, l'octadécyle, l'isodécyle, le  
tridécyle, le docosanyle, le dicyclopentadiényle, le cyclohexyle ou un  
groupement alkyle ou cycloaliphatique en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> portant une fonction  
réactive f2 acide ou anhydride carboxylique, hydroxy ou époxy,  
20 isocyanate bloqué ou non, silane. Comme exemple de monomères A  
portant une fonction f2 acide carboxylique, nous pouvons citer les  
dérivés mono(méth)acrylés d'anhydride succinique substitué par un  
alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-  
C<sub>18</sub>, obtenus par réaction de l'anhydride alkyl- ou alkényl- substitué  
25 avec un (méth)acrylate d'hydroxy alkyle avec un groupement hydroxy  
alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et de préférence en C<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>. Comme exemple de  
monomère A portant une fonction f2 hydroxy, nous pouvons citer les  
dérivés mono(méth)acrylés d'acide hydroxystéarique, obtenus par  
réaction de l'acide hydroxystéarique avec le méthacrylate de glycidyle  
30 ou (méth)acrylate de Cardura E10. Une fonction f2 époxy peut être

introduite par exemple avec le (méth)acrylate de dicyclopentadiène  
époxydé, (méth)acrylate de vinyl norbornène époxydé ou  
(méth)acrylates comportant un époxy cycloaliphatique tel que décrit  
dans WO 98/28286, ou un (méth)acrylate d'acide gras insaturé  
5 époxydé. Une fonction f2 peut être introduite avec un  
mono(méth)acrylate dérivé de la réaction entre un diisocyanate  
cycloaliphatique ou aliphatique en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> avec un (méth)acrylate  
d'hydroxy alkyle avec un alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

Le taux molaire des monomères A dans les microparticules  
10 finales obtenues peut varier de 5% à 99% d'une part suivant la nature  
du monomère A, et d'autre part, suivant le rôle rempli soit comme  
simple monomère de stabilisation d'une composition variable à base de  
composés A, B, C, et éventuellement D, soit comme à la fois monomère  
de stabilisation et composant de base prédominant des microparticules  
15 visées. Par conséquent, le pourcentage molaire ne sera limité que par  
les performances souhaitées des microparticules à obtenir. D'une  
manière générale, l'effet autostabilisant est suffisant dans une plage  
allant de 5% à 80% en moles et en fonction du monomère A choisi. Par  
la définition de leur fonction technique, les monomères A ont la  
20 spécificité de se fixer préférentiellement sur la couche extérieure des  
microparticules et plus spécifiquement à la surface de celles-ci. Ce  
point est important en particulier dans le cas où le monomère A porte  
une fonction réactive f2 telle que définie précédemment. En effet, dans  
ce cas, la spécificité du monomère A lui permet de fixer la fonction  
25 réactive f2 spécifiquement à la surface de la microparticule améliorant  
ainsi encore plus significativement son accessibilité et sa réactivité  
globale par rapport aux mêmes fonctions apportées par les composés C  
porteurs de fonctions f1, lesquelles fonctions f1 se trouvent réparties  
statistiquement dans tout le volume de la microparticule, avec une  
30 accessibilité des fonctions relativement moins facile au cœur de la

microparticule qu'en surface. Si plus d'un monomère A portant des fonctions f2 est utilisé, les fonctions f2 différentes ne doivent pas réagir ni entre elles ni avec les fonctions f1 des composés C, au cours de la polymérisation.

5 Les composés B comportent au moins deux insaturations éthyléniques et servent d'agent de réticulation des microparticules formées. B est un composant essentiel de la composition des composés polymérisables. Ce sont essentiellement des monomères et/ou oligomères éthyléniquement multifonctionnels avec une fonctionnalité  
10 en insaturations polymérisables par voie radicalaire d'au moins 2. Dans le cas des monomères, la fonctionnalité, telle que définie précédemment, peut varier de préférence de 2 à 6. Comme exemple de tels monomères, nous pouvons citer : les di(méth)acrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol, de butane diol, de méthyl-2 propane diol, de  
15 néopentyl glycol, d'hexane diol, de zinc et/ou de calcium ou les divinyl benzènes substitués ou non substitués, les tri(méth)acrylates de glycérol, de triméthylol propane et/ou des dérivés alkoxylés, les tri- ou tétra(méth)acrylates de pentaérythritol et les penta- ou hexa(méth)acrylates de dipentaérythritol. Les oligomères  
20 multifonctionnels ont une fonctionnalité qui peut aller de 2 à 50 et de préférence de 2 à 20 et une masse moléculaire  $\overline{M}_n$  inférieure à 2500, de préférence inférieure à 1500. La fonctionnalité et  $\overline{M}_n$  sont fixés en fonction de la densité de réticulation désirée. Plus  $\overline{M}_n$  est faible et plus la fonctionnalité est élevée et plus la densité de réticulation des  
25 microparticules sera élevée. Comme exemple de tels oligomères, nous pouvons citer les esters (méth)acryliques d'oligomères polyols à base de polyéthers, comportant des motifs éthers choisis parmi l'oxyéthylène et/ou oxypropylène et/ou oxytétraméthylène, ou à base de polyesters saturés, ou à base de polyuréthanes ou les polyesters insaturés, ou les

oligomères acryliques (méth)acrylés qui peuvent être obtenus par exemple soit par (méth)acrylation de copolymères (méth)acryliques à base de méthacrylate de glycidyle par l'acide (méth)acrylique soit par (méth)acrylation de copolymères (méth)acryliques à base d'acide  
5 (méth)acrylique par le méthacrylate de glycidyle.

Le taux molaire du composé B peut varier de 0,02% à 30% et de préférence entre 0,5% à 15%. La limitation de ce taux est importante car au-delà d'un taux limite la probabilité de liaison chimique entre microparticules devient importante, avec comme conséquence un  
10 risque important de destabilisation, agglomération et sédimentation des microparticules.

Les composés D sont des monomères différents des monomères A tels que définis précédemment et/ou des oligomères comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, et  
15 sont des composants d'ajustement de la composition de base en fonction des propriétés visées des microparticules qui peuvent varier et s'adapter suivant chaque application particulière. Ils sont sélectionnés de préférence parmi les monomères (méth)acryliques tels que les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle ou de  
20 tertio-butyle ou de éthyl-2 hexyle ou 2-(2-éthoxy)éthoxy éthyle, ou les monomères vinyl aromatiques tels que le styrène ou les vinyl toluènes ou les esters vinyliques tel que l'acétate de vinyle ou les oligomères (méth)acrylés de  $\overline{M_n}$  inférieure à 2500 et plus particulièrement inférieure à 1500 tels que les (méth)acrylates d'oligomères  
25 monohydroxylés. Les (méth)acrylates d'oligomères préférés sont les (méth)acrylates de monoalcools polyalkoxylés, comportant des unités alkoxy choisies parmi l'oxyéthylène et/ou l'oxypropylène et/ou l'oxytétraméthylène, ou les (méth)acrylates dérivés de monoalcools à base de polycaprolactone, ou de polyesters ou de polyuréthanes. La  
30 présence de ces composés est optionnelle en fonction de la structure et

des performances recherchées des microparticules à obtenir. Ce type de monomères ou oligomères peut ajuster les performances mécaniques des microparticules en termes de dureté ou de flexibilité du cœur de la particule en fonction des températures correspondantes de transition vitreuse Tg. Par exemple, l'utilisation d'un monomère donnant un polymère à Tg faible tel que l'acrylate de butyle permet d'obtenir, en fonction des proportions ajustées, des microparticules à caractère prédominant mou de relativement faible Tg. Ce type de structure est particulièrement intéressant dans la flexibilisation d'une matrice dure ou dans la recherche d'un compromis dureté/flexibilité pour des applications dans les revêtements ou les compositions de moulage, en particulier thermodurcissables qui est l'objet de la présente invention. Leur taux molaire peut varier de 0 à 80% en fonction de la structure souhaitée de la microparticule finale.

Les composés C sont des monomères, différents de A et/ou oligomères, différents de B ou D, portant au moins une insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente de l'insaturation éthylénique. Ces monomères ou oligomères fonctionnalisés portent des fonctions réactives f1 sélectionnées parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate bloqué ou non, silane, amine ou oxazoline. Sans limitation, les exemples suivants de composés D possibles peuvent être cités :

- dans le cas où la fonction f1 est un acide carboxylique : les acides (méth)acrylique, maléique, fumarique ou itaconique
- dans le cas où f1 est une fonction anhydride : les anhydrides maléique ou itaconique
- dans le cas où f1 est un hydroxy : les (méth)acrylates d'hydroxy alkyles avec un hydroxy alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'hydroxy éthyle, l'hydroxypropyle, l'hydroxybutyle, ou les mono (méth)acrylates de

- polycaprolactone ou de diols tels que : polyéthers diols comportant des unités éthers choisies parmi l'oxyéthylène et/ou oxypropylène et/ou oxytétraméthylène, polyesters diols ou polyuréthanes diols, de  $\overline{M}_n$  inférieure à 2500 et de préférence inférieure à 1500
- 5
- dans le cas où f1 est une fonction époxy : le méthacrylate de glycidyle ou un (méth)acrylate de glycidyle alkoxytétraméthylé tel que décrit dans WO 98/28287
  - dans le cas où la fonction f1 est un isocyanate : le (méth)acrylate d'isocyanatoéthyle ou le mono(méth)acrylate d'un uréthane isocyanate dérivé de la condensation d'un (méth)acrylate d'hydroxy alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> avec un diisocyanate aromatique tel que le Diisocyanato-Toluene (TDI).
  - dans le cas où f1 est une fonction silane celle-ci peut être utilisée sous forme de trialkyl- ou trialkoxy- silane portée par un dérivé monomère ou oligomère (méth)acrylique.
  - dans le cas où f1 est une fonction amine : le tertio butyl amino éthylméthacrylate ou le diméthyl amino éthyl méthacrylate
  - dans le cas où f1 est une fonction oxazoline : (méth)acrylates d'oxazoline et plus particulièrement le 2-(5-méthacryloyl-pentyl)-1,3 oxazoline
- 10
- 15
- 20

D'une manière générale, les fonctions f1 portées par au moins un composé C peuvent être différentes mais elles ne doivent pas réagir entre elles ou avec d'éventuelles fonctions f2 portées par des monomères A, au cours de la polymérisation.

25

Le choix du composé C, de sa fonction réactive et de son taux molaire dépendra essentiellement du système réactif d'application et de la composition et fonctionnalité de ce dernier. Le taux molaire peut ainsi varier jusqu'à 80% pour des microparticules fortement réactives.

Il est évident pour l'homme du métier que ces fonctions ne doivent pas interagir avec le milieu de polymérisation afin que ces fonctions réactives soient préservées. Un moyen de préserver les fonctions f1 susceptibles d'interagir avec le milieu de polymérisation est le blocage de la fonction f1 par un agent bloquant avec déblocage possible de f1 après polymérisation dans le même contexte qu'une modification chimique des fonctions f1 après l'étape de polymérisation. Un tel blocage préventif et déblocage postérieur est bien connu par l'homme du métier.

Les fonctions f1 portées initialement par le composé C et/ou les fonctions f2 éventuellement portées par le monomère A peuvent être modifiées après polymérisation en fonctions respectives f3 et f4 par réaction chimique en une ou plusieurs étapes avec les réactifs appropriés. Par exemple, l'introduction d'une fonction finale f4 (méth)acrylate pourra se faire soit à partir d'une fonction f1 époxy par réaction avec l'acide (méth)acrylique, soit à partir de f1 acide carboxylique par réaction avec le (méth)acrylate de glycidyle ou le (méth)acrylate d'hydroxy éthyle. Ces dernières réactions peuvent aussi être utilisées pour introduire spécifiquement à la surface de la microparticule des fonctions f3 (méth)acryliques à partir de fonctions précurseurs f2, comme déjà décrit pour les fonctions précurseurs f1.

Les microparticules de l'invention peuvent aussi être obtenues, sans limitation du procédé utilisé, par polymérisation d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés, composée de :

- un premier composant A' représentant de 50 à 99% en moles de ladite composition de polymérisables et constitué de (méth)acrylate de : isobornyle et/ou norbornyle et/ou cyclohexyle et/ou lauryle et/ou tridécyle et/ou octadécyle et/ou de Cardura

E10, optionnellement en combinaison avec un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>

- un deuxième composant B' constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
- un troisième composant C' constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant en plus d'une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire au moins une deuxième fonction réactive f1' différente de l'insaturation éthylénique,

avec la possibilité de modification chimique au moins partielle des fonctions initiales f1' en fonctions finales f2' sous condition que les fonctions f1' sélectionnées ne réagissent pas entre elles lors de la polymérisation, et que la somme de trois composants polymérisables A'+B'+C' soit égale à 100% en moles. Plus préférentiellement, ces microparticules portent des fonctions f1', apportées par le troisième composant C', sélectionnées parmi : époxy, hydroxy, carboxy, anhydride carboxylique, isocyanate, silane, amine, oxazoline et le cas échéant des fonctions f1' au moins partiellement modifiées en fonctions f2' sélectionnées parmi : (méth)acrylates, vinyles, maléates, maléimides, itaconates, esters d'alcools allyliques, insaturations à base de dicyclopentadiène, esters ou amides gras insaturés en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, sels d'acide carboxylique ou sels d'ammonium quaternaire. Ces microparticules sont obtenues de préférence par polymérisation de la composition des polymérisables A', B', C', en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère et en l'absence de tout polymère stabilisant additionné au départ ou pendant ou après polymérisation, suivant le procédé décrit plus haut. Le composant B' peut être constitué de composés tels que décrits pour le composé B et de même le composant C' peut être constitué de composés tels que déjà décrits plus haut pour le composé C.

Aussi bien la composition que la fonctionnalité des microparticules utilisées dans les compositions thermodurcissables de la présente invention sont adaptables en fonction de la composition thermodurcissable hôte de départ. Par exemple, la composition et la fonctionnalité sont adaptées pour avoir une bonne compatibilité et/ou au moins une dispersion homogène des microparticules réactives dans la composition hôte de départ. D'autre part, au moins une partie des fonctions réactives portées par ces microparticules sont identiques et/ou réagissent avec celles portées par les composants réactifs thermodurcissables. Plus particulièrement, la structure des microparticules est adaptée à l'effet recherché en termes de compromis dureté/flexibilité. Dans le cas de compositions précurseurs de matrices thermodures de dureté ou de module et/ou de Tg élevés et de flexibilité insuffisante, à améliorer soit en termes de coefficient  $K_{1c}$  et/ou de résistance aux chocs, les microparticules préférées auront des températures de transition vitreuse Tg généralement inférieure à 60°C et de préférence de Tg inférieure à 30°C et plus préférentiellement entre -50 et 20°C.

D'une manière générale, le taux des microparticules réactives dépend de l'amélioration recherchée, de la matrice thermodure hôte à renforcer et/ou flexibiliser et les fonctions réactives portées. Ce taux peut se situer entre 0,5 et 50% en poids de la matrice thermodure organique globale (de composants réactifs organiques thermodurcissables + microparticules) et préférentiellement de 2 à 35% et encore plus préférentiellement de 5 à 25% en poids de la matrice thermodure organique globale.

Un cas particulier de matrices thermodures nécessitant une amélioration du compromis dureté / flexibilité est le cas de matrices thermodures type époxy/amine. Dans ce contexte particulier, les

compositions thermodurcissables de type époxy/amine proposées par l'invention comprennent :

- a) au moins un composé époxydé ayant une fonctionnalité en groupements époxy d'au moins deux, de structure aromatique et/ou (cyclo)aliphatique
- b) au moins un composé amine de fonctionnalité en amine d'au moins deux, de structure aromatique et/ou (cyclo)aliphatique
- c) le cas échéant un composé époxyde monofonctionnel portant une deuxième fonction distincte et polymérisable par voie radicalaire

Ces compositions comprennent en plus des composants a), b) et le cas échéant c) ci-dessus mentionnés :

- d) 0,5-50% en poids par rapport à a)+b)+c)+d) de microparticules réticulées réactives

Les microparticules réticulées réactives préférées pour les compositions à base d'époxy/amine portent au moins une fonction époxy ou acide ou anhydride carboxylique. Ces microparticules sont obtenables par polymérisation à partir d'une composition de :

- i) 10-50% en moles de (méth)acrylate de : lauryle et/ou tridécyle et/ou d'octadécyle et/ou de docosyle et/ou d'isobornyle et/ou de Cardura E 10
- ii) 10-70% en moles de (méth)acrylate de butyle ou de tertio-butyle ou de éthyl-2 hexyle ou de 2-(2-éthoxy) éthoxy éthyle
- iii) 5-30% en moles de :
  - méthacrylate de glycidyle et/ou d'au moins un (méth)acrylate portant au moins une fonction époxyde dérivé de dicyclopentadiène ou de vinyl norbornène ou de cyclohexène et/ou de (méth)acrylates alkoxylés de glycidyle éther, pour une fonction époxy

- d'acide (méth)acrylique et/ou d'acide maléique ou fumarique ou itaconique et/ou d'anhydride maléique, pour une fonction acide ou anhydride carboxylique

iv) 2-10% en moles de di(méth)acrylate de : hexane diol et/ou  
5 néopentyl glycol et/ou triméthylol propane

avec les proportions des composants sélectionnées de telle manière pour que la somme des pourcentages molaires de i)+ii)+iii)+iv) soit égale à 100, et

avec la possibilité supplémentaire lors d'une seconde étape de modifier  
10 au moins partiellement les fonctions réactives de départ décrites ci-dessus, en une deuxième fonction réactive suivant :

- les fonctions époxy : par réaction avec l'acide (méth)acrylique
- les fonctions acides (carboxy) et/ou anhydride : par réaction avec le méthacrylate de glycidyle ou l'alcool vinylique ou allylique, ou  
15 un (méth)acrylate d'hydroxy alkyle

La modification partielle de ces microparticules peut conduire ainsi à des compositions thermodurcissables type époxy/amine comprenant des microparticules telles que décrites ci-dessus avec au moins deux fonctions réactives distinctes telles que :

- 20 - époxy en présence de : (méth)acrylate
- acide et/ou anhydride carboxylique en présence de : (méth)acrylate ou allyle ou vinyle

Plus particulièrement sont préférées les compositions époxy/amine telles que décrites ci-dessus comprenant des  
25 microparticules réticulées réactives portant au moins une fonction d'insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et au moins une autre fonction qui de préférence réagit avec les fonctions époxy des composants réactifs thermodurcissables. Plus spécifiquement, sont préférées les compositions type époxy/amine  
30 comprenant des microparticules réticulées réactives avec comme

fonctions : carboxy ou anhydride en présence de (méth)acrylate et/ou allyle et/ou vinyle.

Pour réaliser ces compositions époxy/amine, les composés époxydés de fonctionnalité d'au moins deux en époxy sont sélectionnés  
5 parmi les monomères époxydés multifonctionnels, mais aussi parmi les résines époxydées constituées d'oligomères / polymères de  $\overline{M_w}$  allant jusqu'à 20000. Comme exemples de composés époxydés de structure aromatique, on peut citer les dérivés du diglycidyle éther du Bis Phénol A (DGEBA) et F (DGEBF) qui peuvent être alkoxylés, de préférence  
10 propoxylés et/ou éthoxylés, avec un nombre d'unités alkoxy entre 1 et 10, ou aliphatiques tels que le diglycidyl éther du butane diol ou du propylène glycol ou les résines type novolaques époxydées.

Parmi les composés époxydés cycloaliphatiques préférés, il y a les monomères époxydés multifonctionnels à base de dérivés du  
15 cyclohexène époxydé tels que décrits dans WO 98/45349 et/ou des oligomères et/ou des polymères obtenus à partir de (méth)acrylates époxydés tels que décrits dans WO 98/28286 ou WO 98/282287.

En ce qui concerne les composés époxydes monofonctionnels, ils sont présents de préférence comme diluant réactif régulateur de la  
20 viscosité et plus préférentiellement en présence d'oligomères et/ou polymères époxydés. Ils portent une deuxième fonction réactive par polymérisation radicalaire, telle que méthacrylate. Exemples préférés : MAGLY, ou (méth)acrylates époxydes à base de dicyclopentadiène époxydé ou de cyclohexène époxydé ou de vinyl norbornène époxydé.  
25 Dans un cas plus spécifique, les microparticules réactives de la composition thermodurcissable peuvent porter au moins les mêmes fonctions réactives que cet époxyde monofonctionnel.

Parmi les composants amines des compositions type époxy/amine de fonctionnalité d'au moins deux, nous pouvons citer en  
30 exemple les suivantes : isophorone diamine, N-amino éthyl piperazine,

4,4' méthylène bis (3-chloro-2,6-diéthylamine), dicyano-diamide, 4,4'  
diaminodiphénylsulfone, 4,4' diamino- 3,3' diméthyl- dicyclohexyl  
méthane, diéthyl toluène diamine, m-méthyl xylène diamine,  
(poly)propylène diamine ou triamine ou Jeffamines<sup>®</sup>,  
5 triéthylènetétramine.

Dans le cas de compositions thermodurcissables à base de  
polyesters insaturés ou de polyesters insaturés modifiés par des  
polyisocyanates, ou de vinyl esters ou de leurs mélanges les  
microparticules réactives peuvent porter comme fonctions réactives  
10 préférées les suivantes :

- maléate acide seul et/ou (méth)acrylate avec éventuellement des  
fonctions hydroxyles résiduelles, en particulier dans le cas de  
polyesters modifiés par des polyisocyanates, par modification  
éventuellement partielle de fonctions de départ hydroxyles  
15 respectivement par l'anhydride maléique et/ou l'acide  
(méth)acrylique
- anhydride et acide carboxylique seul et/ou (méth)acrylate par  
modification éventuellement partielle de fonctions anhydride ou  
acide de départ par un (méth)acrylate d'hydroxyle ou le  
20 méthacrylate de glycidyle

Selon un autre cas particulier de l'invention, la composition  
thermodurcissable est à base de polyesters insaturés et/ou de  
polyesters insaturés modifiés par des polyisocyanates et/ou de vinyl  
esters. Dans ce cas, elle peut comprendre :

- 25 - au moins un polyester insaturé et/ou au moins un polyester  
insaturé modifié par un polyisocyanate et/ou au moins un vinyl  
ester
- au moins un comonomère copolymérisable portant au moins une  
insaturation  $\alpha,\beta$  éthylénique choisi parmi les monomères vinyl  
30 aromatiques et/ou (méth)acryliques et/ou allyliques

- éventuellement au moins un deuxième monomère portant au moins deux fonctions réactives dont une polymérisable par voie radicalaire et l'autre par réaction de condensation
- 0,5-50% et de préférence de 5 à 20% en poids de microparticules réticulées réactives, qui peuvent être obtenues par polymérisation à partir de :
  - 10-40% en moles de (méth)acrylate de Cardura E10
  - 10-75% en moles de (méth)acrylate de butyle et/ou de tertio-butyle et/ou de éthyl-2 hexyle et/ou de 2-(2-éthoxy)éthoxy éthyle et de styrène, avec un rapport molaire styrène sur monomères (méth)acryliques pouvant varier de 0 à 0,2
  - 5-40% en moles de (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, ou d'anhydride maléique ou d'acide (méth)acrylique ou de méthacrylate de glycidyle
  - 2-10% en moles de (méth)acrylate de : hexane diol et/ou de propylène glycol et/ou de néopentyl glycol et/ou de triméthylol propane,

avec la somme des pourcentages molaires de ces constituants étant égale à 100.

Ces compositions comprennent aussi un système d'amorçage radicalaire que l'homme du métier sait adapter suivant les conditions d'application.

Les fonctions réactives de départ de ces microparticules sont de préférence au moins partiellement modifiées :

- les fonctions de départ hydroxyles en maléates acides par réaction avec l'anhydride maléique et/ou en (méth)acrylates par réaction avec l'acide (méth)acrylique
- les fonctions de départ époxy en (méth)acrylates, par réaction avec l'acide (méth)acrylique

- les fonctions acide carboxylique en méthacrylate par réaction avec le méthacrylate de glycidyle
- les fonctions anhydride en (méth)acrylates et acides résiduels par réaction avec un (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ou  
5 d'hydroxypropyle

Les polyesters insaturés utilisables pour les compositions précitées peuvent être sélectionnés parmi les polyesters insaturés obtenus par polycondensation :

- d'un anhydride ou diacide insaturé, tel que l'anhydride maléique  
10 et ses dérivés de condensation avec le dicyclopentadiène (DCPD), l'acide maléique et/ou fumarique éventuellement en présence d'au moins un anhydride ou diacide saturé, tels que l'anhydride ou diacide o-, iso-, ou téré-phthalique ou tétra- bromo-  
téréphtalique ou adipique, avec
- 15 - un polyol tel que l'éthylène glycol, propylène glycol, diéthylène glycol, néopentyl glycol, dipropylène glycol, méthyl-2 propane diol, butane diol, bisphénol hydrogéné et dérivés, triméthylol propane, triméthyl pentane diol

avec une fonctionnalité hydroxy et/ou carboxy et des indices  
20 correspondant  $I_{OH}$  de 50 à 250 et  $I_{CO_2H}$  de 50 à 250, éventuellement modifiées par le DCPD ou par un polyisocyanate de fonctionnalité d'au moins deux, aromatique tel que le méthylène di(phényl isocyanate), ou cycloaliphatique tel que l'isophorone diisocyanate. La composition de polyester insaturé utilisable peut être aussi une comprenant au moins  
25 un polyesterether insaturé, telle que décrite dans EP 930327. La composition de polyesters insaturés modifiés ou non, peut comprendre de 20 à 50% et de préférence de 25 à 40% en poids d'au moins un comonomère comme diluant réactif qui peut être sélectionné parmi :  
styrène,  $\alpha$ -méthyl styrène, o-, m- p-vinyl toluène, divinyl benzènes,  
30 diallyl phtalate, ou un monomère acrylique multifonctionnel. Dans le

cas de polyesters insaturés portant des fonctions carboxy ou de polyesters modifiés par un polyisocyanate, le comonomère peut comprendre un des monomères (méth)acryliques époxydés dérivés de l'époxydation d'un (méth)acrylate d'allyle alkoxyté décrite dans WO 5 98/28287 ou du (méth)acrylate de dicyclopentadiène ou de vinyl norbornène. Le système amorceur de réticulation radicalaire peut être à base d'un peroxyde tel que le peroxyde de méthyl éthyl cétone ou le peroxyde de benzoyle, dans des conditions connues par l'homme du métier.

10 Dans le cas de compositions à base de, ou comprenant des résines vinyl esters, celles-ci peuvent être des résines connues par l'homme du métier, telles que les (méth)acrylates : de glycidyle éther de Bisphénol A et de ses dérivés alkoxytés ou de résines novolaques époxydées. Les mêmes comonomères que pour les polyesters insaturés 15 peuvent servir de diluant réactif. Le même système d'amorçage de la réticulation radicalaire que pour les polyesters insaturés peut être utilisé. La présence de fonctions résiduelles hydroxy (résultant de l'ouverture de l'époxy) ou époxy partiellement estérifiés peut permettre une double réaction de réticulation avec des microparticules réticulées 20 réactives portant des insaturations polymérisables telles que maléate et/ou (méth)acrylate et une deuxième fonction telle qu'anhydride, carboxy ou isocyanate.

Les compositions thermodurcissables telles que définies par la présente invention sont utilisées comme compositions de revêtements 25 et/ou de moulage en tant que telles ou peuvent servir de base pour la préparation de compositions de revêtements et/ou de moulage et de composites par addition possible d'autres additifs et adjuvants ou renforts tels que catalyseurs ou amorceurs de réticulation, pigments, charges minérales, additifs rhéologiques ou de renforts organiques ou 30 minéraux tels que fibres organiques ou fibres ou billes de verre, bien

connus et couramment utilisés par l'homme du métier pour de telles applications. Un avantage supplémentaire de la présence des microparticules telles que définies dans les compositions de la présente invention est la possibilité de meilleur contrôle de la rhéologie de ces compositions mêmes à des taux plus élevés de charges et d'additifs dispersés tels que pigments, charges minérales, renforts.

Ainsi les compositions thermodurcissables de l'invention peuvent servir à la préparation de revêtements de protection mécanique et/ou thermique et/ou chimique et plus particulièrement pour la protection de pièces ou appareils électriques ou pièces électroniques nécessitant à la fois une haute tenue mécanique et une stabilité thermique et chimique élevées.

Les exemples suivants peuvent illustrer la présente invention sans aucune limitation du choix des paramètres décrits.

15

#### Exemple 1 : MPR de fonctionnalité époxy

Composition molaire de polymérisables :

Acrylate d'octadécyle : 30% en moles

20 Acrylate de butyle : 52% en moles

Méthacrylate de glycidyle : 13% en moles

Diacrylate d'hexane diol : 5% en moles

Les microparticules de polymères réticulées (MPR) sont synthétisées par un procédé discontinu de polymérisation radicalaire en dispersion non aqueuse, selon les conditions suivantes :

25

94 g de n-heptane et 94 g de propanol-2 sont introduits dans un réacteur de 500 ml équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique et sous un léger flux d'azote. La température est portée à 70°C. Le mélange de monomères (polymérisables) suivant est chargé dans le réacteur :

30

Acrylate d'octadécyle : 31,4 g

Acrylate de butyle : 21,5 g

Méthacrylate de glycidyle : 6,0 g

Diacrylate d'hexane diol : 3,7 g

5 La température est stabilisée à 70°C et 0,52 g  
d'azobisisobutyronitrile (AIBN) est introduit dans le réacteur, soit  
10 mmol/l par rapport aux monomères. La dispersion est de faible  
viscosité durant toute la durée de synthèse. A la fin des 5 h de réaction,  
la conversion des monomères est supérieure à 95% d'après le suivi des  
10 monomères par chromatographie d'exclusion de taille (SEC) et par la  
mesure du taux de solides dans la solution. Les MPR sont isolées par  
distillation des solvants de synthèse. Le réfrigérant est remplacé par  
une colonne à distiller et la température de la dispersion est  
progressivement augmentée jusqu'à 105°C. Les MPR sont ensuite  
15 séchées sous vide (20 mbars) pour retirer toute trace de solvant  
résiduel. Les MPR séchées ont l'aspect d'une cire collante à  
température ambiante. Le rayon de gyration mesurée par diffusion de  
lumière LASER multi angle (référence DAWN WYATT Technology à  
 $\lambda = 632,8$  nm) dans le THF est de l'ordre de 20 à 40 nm.

20

#### Exemple 2 : MPR à double fonctionnalité : époxy et acrylate

Ces MPR sont synthétisées par acrylation partielle des MPR de  
l'exemple 1. Les groupes époxydes des MPR de l'exemple 1 sont  
25 modifiés par réaction avec l'acide acrylique (AA) à 100°C en présence de  
0,8% en poids de diisopropyle salicylate de chrome III (CrDIPS) utilisé  
comme catalyseur et 0,3% en poids d'hydroquinone pour éviter toute  
polymérisation radicalaire des fonctions acryliques introduites. La  
modification chimique est réalisée en solution à 50% en poids dans le

toluène dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et sous un léger flux d'azote.

L'acide acrylique est ajouté progressivement et de manière à obtenir le rapport molaire final [époxy]/[acide] = 1,83. En fin de réaction, les MPR sont obtenues avec une double fonctionnalité [époxy] =  $0,44 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  et [C=C] (acrylate) =  $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . Le solvant est évaporé sous vide (20 mbars) à température ambiante.

### Exemple 3 : MPR de fonctionnalité acide (carboxy)

10

Préparation selon le procédé décrit dans l'exemple 1 à partir de la composition suivante de polymérisables :

Acrylate d'octadécyle : 32,5 g (30% en moles)

Acrylate de butyle : 22,3 g (52% en moles)

15

Acide acrylique : 4,1 g (13% en moles)

Diacrylate d'hexane diol : 3,8 g (5% en moles)

Aspect des MPR finales obtenues : cire collante à l'ambiante.

### Exemple 4 : MPR de fonctionnalité acide (carboxy)

20

Préparation selon le procédé de l'exemple 1 à partir de la composition suivante de polymérisables :

Acrylate de lauryle : 26,6 g (30% en moles)

Acrylate d'isobornyle : 7,6 g (10% en moles)

25

Acrylate de butyle : 19 g (40% en moles)

Acide acrylique : 5,2 g (15% en moles)

Diacrylate d'hexane diol : 4,2 g (5% en moles)

Aspect : liquide visqueux à température ambiante, totalement amorphe.

30

Exemple 5 : MPR à double fonctionnalité : acide (carboxy) et méthacrylate

La préparation est réalisée par méthacrylation partielle des  
5 fonctions acide (carboxy) des MPR de l'exemple 4 par le méthacrylate de  
glycidyle (MAGLY) selon une procédure similaire à l'exemple 2 : réaction  
en solution, à 50% dans le toluène, à 100°C sous flux d'azote et en  
présence de CrDIPS comme décrit dans l'exemple 2. La quantité de  
MAGLY est ajustée pour un rapport molaire initial [époxy]/[acide] =  
10 1,62. A la fin, les MPR portent la double fonctionnalité acide [COOH] =  
0,34 x 10<sup>-3</sup> mol.g<sup>-1</sup> et méthacrylate [C=C] = 0,55 x 10<sup>-3</sup> mol.g<sup>-1</sup>.

Exemple 6 : MPR à fonctionnalité acide (carboxy)

15 Ces MPR sont préparées selon le procédé décrit dans l'exemple 1  
à partir de la composition suivante de polymérisables :

Acrylate de Cardura E10 (le Cardura E10 étant un glycidyle éther  
aliphatique ramifié commercialisé par la société SHELL) : 23,4 g  
(20% en moles)

20 Acrylate de butyle : 27,5 (55% en moles)

Acide acrylique : 7,3 g (20% en moles)

Diacrylate d'hexane diol : 4,4 g (5% en moles)

Aspect : liquide visqueux totalement amorphe à l'ambiante.

25 Exemple 7 : MPR à double fonctionnalité acide (carboxy) et méthacrylate

La préparation est réalisée comme pour l'exemple 5, par  
méthacrylation partielle des fonctions acide (carboxy) portées par les

MPR de l'exemple 6, par le méthacrylate de glycidyle. Le MAGLY est introduit de sorte que  $[\text{époxy}]/[\text{acide}] = 0,33$ .

#### Exemple 8 : MPR non fonctionnalisées

5

Ces MPR sont préparées suivant le procédé de l'exemple 1 à partir de :

Acrylate d'octadécyle : 30,4 g (30% en moles)

Acrylate de butyle : 20,8 g (65% en moles)

10 

Diacrylate d'hexane diol : 3,5 g (5% en moles)

Aspect des MPR finales : cire collante à l'ambiante.

#### Exemple 9 : MPR hydroxylées

15 

Préparation suivant le procédé décrit dans l'exemple 1 à partir de la composition suivante :

Acrylate de Cardura E10 : 22,6 g (20% en moles)

Acrylate de butyle : 26,52 g (55% en moles)

Acrylate de 2-(2-hydroxy) éthyle : 8,35 g (20% en moles)

20 

Diacrylate d'hexane diol : 4,26 g (5% en moles)

Aspect des MPR sechées : liquide visqueux et transparent à l'ambiante.

Autres caractéristiques : rayon de gyration (selon méthode décrite plus haut) de 30 nm et  $\overline{M_w}$  de 260000 g.mol<sup>-1</sup>.

25

#### Exemple 10 : MPR de l'exemple 9 modifiées par l'anhydride maléique (AM)

30 

La réaction de modification des MPR de l'exemple 9 par l'AM est conduite dans un réacteur de 250 ml équipé d'un réfrigérant et sous

léger flux d'azote, à 75% dans le toluène, à 100°C et pendant 6 heures, en présence de 0,5% en poids d'acétate de sodium comme catalyseur et de 0,1% en poids d'hydroquinone (HQ) afin d'éviter toute polymérisation radicalaire des maléates. La quantité d'AM est ajustée  
5 pour avoir un rapport molaire OH/AM=1. En fin de réaction sont obtenues des MPR de double fonctionnalité : maléate/acide (carboxy) de même concentration et égale à  $1,23 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . Le solvant est éliminé par évaporation sous vide à 20 mbars à l'ambiante.

10 Exemple 11 : composition thermodurcissable de moulage époxy/amine (référence comparative)

149,6 g de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA n = 0,15 sous la référence D.E.R. 340 de DOW Chemical) sont mélangés avec 150,3 g  
15 de 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylamine) (MCDEA, sous référence Lonzacure de LONZA) à 135°C pendant 3 min. Le mélange est coulé dans un moule métallique (34x34 cm<sup>2</sup>) recouvert de tissu téflonné et placé en étuve à 135°C. La réaction de polycondensation se poursuit pendant 14 h suivie d'une post-cuisson pendant 4 h à 190°C. Après  
20 retour à température ambiante, la plaque d'épaisseur de 6 mm est démoulée et analysée. Le matériau est caractérisé par un paramètre  $K_{1c}$  de 0,6 MPa.m<sup>0,5</sup> mesuré en flexion trois points suivant la norme ISO 13586 et une température de transition mécanique dynamique  $T_{\alpha}$  à 1 Hz de 183°C (associée à la transition vitreuse) mesurée par  
25 spectroscopie mécanique dynamique sur un appareil de modèle RDA II de Rheometrics Scientific, avec  $T_{\alpha}$  correspondant à la température du maximum de  $\tan \delta$ .

Exemple 12 : composition de moulage + MPR selon les exemples 1, 2, 8 (selon l'invention)

Les MPR sont ajoutées à 14,3% en poids par rapport au poids total de la composition :

42,9 g de MPR

128,2 g de DGEBA

128,8 g de MCDEA

Les MPR et DGEBA sont tout d'abord mélangés à 135°C puis l'amine est additionnée et la polymérisation se déroule selon les conditions précisées dans l'exemple 11. Les résultats sont présentés dans le tableau comparatif ci-dessous.

Tableau comparatif des résultats

	DGEBA/MCDEA selon ex.11 (comparatif)	MPR non réactives de l' ex.8 (comparatif)	MPR époxy de l'ex. 1 (voir ex.12 ) selon l'invention	MPR époxy et acrylate de l'ex. 2 (voir ex. 12) selon l'invention
$K_{1c}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	0,60	0,67	0,79	0,86
$T_{\alpha}$ (°C)	183	165	167	183

Ces résultats démontrent que des résultats significativement meilleurs sont obtenus avec les MPR portant au moins une fonction (époxy) réactive avec la composition thermodurcissable et de préférence au moins deux fonctions distinctes dont l'une (époxy) réactive avec la composition thermodurcissable et l'autre (acrylate) polymérisable par voie radicalaire (thermique).

Exemple 13 : Composition de moulage DGEBA/MCDEA avec un taux variable de MPR de l'exemple 5 : double fonction acide + méthacrylate

25

Mêmes conditions de préparation que dans l'exemple 10 sauf avec les MPR de l'exemple 5 à taux variable entre 0 et 22,1% en poids.

## Résultats

MPR selon ex.5 (% en masse)	0	3,4	6,9	14,3	22,1
$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>0,5</sup> )	0,60	1,08	0,96	1,71	1,77
$T_{\alpha}$ (°C)	183	176	173	170	164
$G'_r$ (MPa)*	11,2	7,1	6,7	6,3	5,6

\* $G'_r$  est le Module de conservation en cisaillement au plateau caoutchoutique, mesuré en torsion par spectroscopie dynamique à 1 Hz sur RDA II

Ces résultats démontrent une amélioration de près de 300% de  $K_{Ic}$  de la matrice thermodure pour des taux de MPR à partir de 14,3% en poids. La figure 1 compare les résultats de  $K_{Ic}$  obtenus pour la même matrice, en fonction du taux d'additif d'une part avec les MPR de la présente invention et d'autre part avec un polyétherimide (PEI), les résultats avec le PEI étant cités par A. Bonnet dans son mémoire de thèse à l'INSA de Lyon de 1999. La comparaison démontre, qu'en plus des inconvénients des additifs thermoplastiques déjà cités, il faudrait au moins un taux double d'additif thermoplastique (PEI) pour atteindre des performances  $K_{Ic}$  équivalentes. En effet, les performances atteintes pour 30% en poids de PEI sont déjà atteintes avec moins de 15% en poids de MPR de l'exemple 5.

20 Exemple 14 : Composition de moulage à base de vinyl esters (référence comparative)

195 g d'un diméthacrylate de diglycidyl éther du bisphénol A (commercialisé par Cray Valley sous la référence Craynor CN 151) sont mélangés avec 105 g de styrène à température ambiante. Après obtention d'un mélange homogène de viscosité 0,12 Pa.s à 25°C, la composition est polymérisée par addition et mélange, à la température

ambiante, de 1% en poids de peroxyde de méthyléthylcétone PEROXIMON K12 d'ATOCHEM et 2% en poids d'un accélérateur constitué d'un mélange d'octoate de cobalt et de diméthylaniline en proportions en poids égales à 40% en poids en solution dans le styrène.

5 La composition est moulée ensuite dans un moule en verre préalablement graissé. La réaction se poursuit à l'ambiante pendant 14 heures, suivie d'une post-cuisson pendant 1 heure à 120°C. Après refroidissement, la plaque est démoulée et caractérisée avec les caractéristiques obtenues suivantes :  $K_{1c} = 0,77 \text{ MPa.m}^{0,5}$  selon ISO  
10 13586, température de transition  $T_{\alpha}$  par mesure mécanique dynamique à 1 Hz de 142°C, module d'Young de 3,2 GPa mesuré en flexion trois points, résistance au choc Charpy selon ISO 179 égale à 8,86 kJ.m<sup>-2</sup>.

Exemple 15 : composition de moulage à base de vinyl esters et de MPR  
15 réactives de l'exemple 10

Les MPR réactives, obtenues selon l'exemple 10, sont ajoutées à un taux de 9,75% en poids par rapport au poids total de la composition :

20 Composition utilisée :

29,25 g de MPR de l'exemple 10 (fonctions maléate acide)

165,75 g de CN151

105 g de styrène

D'abord, les MPR sont mélangées avec le styrène et ensuite sont  
25 ajoutés la résine CN 151 (viscosité MPR + CN 151 + styrène : 0,27 Pa.s à 25°C), l'amorceur et catalyseur avec une polymérisation conduite comme pour l'exemple 14. Le matériau final est caractérisé selon les mêmes méthodes que le matériau de l'exemple 14, par :

$K_{1c} = 0,98 \text{ MPa.m}^{0,5}$

30 Température de transition à 1 Hz de 130°C

Module d'Young = 2,7 GPa

Résistance au choc Charpy = 18,82 kJ.m<sup>-2</sup>.

Comparés à ceux du matériau sans MPR de l'exemple 14, ces résultats démontrent l'effet significatif de la présence de ces MPR réactives sur l'amélioration de la résistance à la fissuration et aux chocs de la matrice vinyl ester, sans perte significative sur la température de transition vitreuse et le module mécanique ni effet négatif sur l'aptitude de mise en œuvre.

Il est évident que les mêmes compositions thermodurcissables décrites ci-dessus peuvent servir également pour des applications de revêtements de protection mécanique, thermique ou chimique sur des substrats divers avec les mêmes performances mécaniques et thermiques que celles démontrées pour les applications de moulage.

## Revendications

1. Composition thermodurcissable, comprenant des microparticules de polymère réticulées de taille entre 10 et 200 nm, caractérisée en ce que lesdites microparticules sont au moins partiellement solubles, miscibles et/ou dispersibles dans la composition thermodurcissable de départ et portent au moins une fonction réactive qui peut réagir avec au moins une fonction réactive portée par au moins un des composants réactifs de la composition thermodurcissable et que la composition thermodurcissable est sélectionnée parmi les compositions de type :  
5 epoxy/amine, epoxy/anhydride, isocyanate/amine, isocyanate/alcool, polyesters insaturés, vinyl esters, mélanges polyesters insaturés et vinyl esters, résines hybrides polyesters insaturés/uréthanes, polyuréthanes-urées, résines réactives de Dicyclopentadiène,  
10 polyamides réactives.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les microparticules portent au moins une deuxième fonction réactive distincte de la première, pouvant réagir avec au moins une autre fonction de même type portée par une autre microparticule et/ou par  
15 au moins un composant réactif de la composition thermodurcissable.
3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que les microparticules portent au moins une fonction réactive par réaction de polycondensation et au moins une deuxième qui est une insaturation  $\alpha,\beta$  éthylénique polymérisable par voie radicalaire ou par  
20 réaction spécifique.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que lesdites microparticules sont obtenues par polymérisation en dispersion en milieu non aqueux non solvant du polymère formé, à partir d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement  
25 insaturés comprenant :

- au moins un monomère A, comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, conférant aux microparticules formées dans ledit milieu non aqueux, une autostabilisation pendant et après polymérisation, sans aucune addition de polymère ayant une fonction d'agent stabilisant, ni avant ni pendant ni après polymérisation
- au moins un composé B comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
- au moins un composé C différent de A ou B et comportant au moins une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire et au moins une deuxième fonction réactive f1 différente d'une insaturation éthylénique

et en option, au moins un composé D comportant une seule insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire différent de A.

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que les composés A ont une formule générale (I) :



avec  $\text{R}_1 = \text{H, CH}_3$

X = ester-(C=O)O-, amide-(C=O) N(R<sub>3</sub>)-

Y = ester-O(O=C)-, amide-(R<sub>3</sub>)N(C=O)-, uréthane-O(O=C)NH-

R<sub>2</sub> = radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, pouvant être substitué par des groupements fonctionnels tels que OH

R<sub>3</sub> = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, H

k = 0 ou 1

R = radical alkyle, alkényle linéaires ou ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ou aralkyles substitués sur le cycle aromatique, en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ou radical mono ou polycyclique substitué ou non-substitué en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, pouvant comporter une fonction réactive f2 sélectionnée parmi : acide ou anhydride carboxylique, hydroxy, époxy, isocyanate, silane.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que lesdites microparticules sont obtenues par polymérisation d'une composition de composés polymérisables éthyléniquement insaturés, composée de :

- 5 - un premier composant A' représentant de 50 à 99% en moles de ladite composition de polymérisables et constitué de (méth)acrylate de : isobornyle et/ou norbornyle et/ou cyclohexyle et/ou lauryle et/ou tridécyne et/ou octadécyle et/ou de Cardura E10, optionnellement en combinaison avec un alkyl  
10 (méth)acrylate en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>
- un deuxième composant B' constitué d'au moins un monomère ou oligomère comportant au moins deux insaturations éthyléniques polymérisables par voie radicalaire
- un troisième composant C' constitué d'au moins un monomère  
15 ou oligomère comportant en plus d'une insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire au moins une deuxième fonction réactive f1' différente de l'insaturation éthylénique,  
avec la possibilité de modification chimique au moins partielle des fonctions initiales f1' en fonctions finales f2' sous condition que les  
20 fonctions f1' sélectionnées ne réagissent pas entre elles lors de la polymérisation, et que la somme de trois composants polymérisables A'+B'+C' soit égale à 100% en moles.

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que les microparticules portent des fonctions f1', apportées par le troisième  
25 composant C', sélectionnées parmi : époxy, hydroxy, carboxy, anhydride carboxylique, isocyanate, silane, amine, oxazoline et le cas échéant des fonctions f1' au moins partiellement modifiées en fonctions f2' sélectionnées parmi : (méth)acrylates, vinyles, maléates, maléimides, itaconates, esters d'alcools allyliques, insaturations à base

de dicyclopentadiène, esters ou amides gras insaturés en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, sels d'acide carboxylique ou sels d'ammonium quaternaire.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le taux de microparticules réticulées réactives est situé de 0,5 à 50% en poids par rapport à la composition thermodurcissable organique globale.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la composition thermodurcissable est à base d'époxy/amine et comprend :

- 10 a) au moins un composé époxydé ayant une fonctionnalité en groupements époxy d'au moins deux, de structure aromatique et/ou (cyclo)aliphatique
- b) au moins un composé amine de fonctionnalité en amine d'au moins deux, de structure aromatique et/ou (cyclo)aliphatique
- 15 c) le cas échéant un composé époxyde monofonctionnel portant une deuxième fonction distincte et polymérisable par voie radicalaire
- d) 0,5-50% en poids par rapport à a) + b) + c) + d) de microparticules réticulées réactives telles que définies à l'une des revendications 1 à 8

20 10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que les microparticules réticulées réactives portent au moins une fonction époxy ou acide ou anhydride carboxylique.

11. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que lesdites microparticules peuvent être obtenues par polymérisation à 25 partir de :

- i) 10-50% en moles de (méth)acrylate de : lauryle et/ou tridécyle et/ou d'octadécyle et/ou de docosyle et/ou d'isobornyle et/ou de Cardura E 10
- ii) 10-70% en moles de (méth)acrylate de butyle ou de tertio-butyle, 30 d'éthyl-2 hexyle et de 2-(2-éthoxy) éthoxy éthyle

iii) 5-30% en moles de :

- méthacrylate de glycidyle et/ou d'au moins un (méth)acrylate portant au moins une fonction époxyde dérivé de dicyclopentadiène ou de vinyl norbornène ou de cyclohexène et/ou de (méth)acrylates alkoxylés de glycidyle éther, pour obtenir au moins une fonction époxy
- d'acide (méth)acrylique et/ou d'acide maléique ou fumarique ou itaconique et/ou d'anhydride maléique, pour obtenir au moins une fonction acide ou anhydride carboxylique

iv) 2-10% en moles de di(méth)acrylate de : hexane diol et/ou néopentyl glycol et/ou triméthylol propane,

avec les proportions de composants étant sélectionnées de manière à ce que la somme des pourcentages molaires de i)+ii)+iii)+iv) soit égale à 100.

12. Composition selon l'une des revendications 10 ou 11 caractérisée en ce que lors d'une deuxième étape les fonctions réactives de départ sont modifiées partiellement en une deuxième fonction réactive suivant :

- les fonctions époxy : par réaction avec l'acide (méth)acrylique et/ou l'acide maléique ou fumarique ou itaconique
- les fonctions acides (carboxy) et/ou anhydride : par réaction avec le méthacrylate de glycidyle ou l'alcool vinylique ou allylique ou un (méth)acrylate d'hydroxy alkyle

13. Composition selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisée en ce que les fonctions réactives des microparticules sont des fonctions : acide et/ou anhydride carboxylique en présence de (méth)acrylate et/ou d'allyle et/ou de vinyle.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la composition thermodurcissable comprend :

- a) au moins un polyester insaturé et/ou au moins un polyester insaturé modifié par un polyisocyanate et/ou au moins un vinyl ester
- b) au moins un comonomère copolymérisable portant au moins une insaturation  $\alpha,\beta$  éthylénique choisi parmi les monomères vinyl aromatiques et/ou (méth)acryliques et/ou allyliques
- c) éventuellement au moins un deuxième monomère portant au moins deux fonctions réactives dont une polymérisable par voie radicalaire et l'autre par réaction de condensation
- 10 d) 0,5-50% et de préférence de 5 à 25% en poids de microparticules réticulées réactives telles que définies à l'une des revendications 1 à 7
- 15 15. Composition selon la revendication 14 caractérisée en ce que lesdites microparticules portent au moins une fonction (méth)acrylate ou maléate acide.
16. Composition selon la revendication 15 caractérisée en ce que lesdites microparticules peuvent être obtenues par une première étape de polymérisation à partir de :
- i) 10-40% en moles de (méth)acrylate de Cardura E10
- 20 ii) 10-75% en moles de (méth)acrylate de butyle et/ou de tertio-butyle et/ou d'éthyl-2 hexyle et/ou de 2-(2-éthoxy) éthoxy éthyle et de styrène, avec un rapport molaire styrène sur monomères (méth)acryliques variant de 0 à 0,2
- iii) 5-40% en moles de (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ou
- 25 d'anhydride maléique ou d'acide (méth)acrylique ou de méthacrylate de glycidyle
- iv) 2-10% en moles de (méth)acrylate de : hexane diol et/ou de propylène glycol et/ou de néopentyl glycol et/ou de triméthylol propane,

avec la somme des pourcentages molaires de tous ces constituants i) + ii) + iii) + iv) étant égale à 100,

suivie d'une deuxième étape de modification chimique au moins partielle des fonctions réactives de départ suivant :

- 5 - les fonctions de départ hydroxyles en maléates acides par réaction avec l'anhydride maléique et/ou en (méth)acrylates par réaction avec l'acide (méth)acrylique
- les fonctions de départ époxy en (méth)acrylates, par réaction avec l'acide (méth)acrylique
- 10 - les fonctions acide en méthacrylate par réaction avec le méthacrylate de glycidyle
- les fonctions anhydride en (méth)acrylates et acides résiduels par réaction avec un (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle ou avec le méthacrylate de glycidyle
- 15 17. Utilisation des compositions telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 dans les revêtements.
18. Utilisation selon la revendication 17 caractérisée en ce que lesdits revêtements sont des revêtements de protection de composants, pièces ou appareils électriques ou électroniques.
- 20 19. Utilisation des compositions telles que définies à l'une des revendications 1 à 16 pour la fabrication de pièces moulées et de pièces en matériaux composites.
- 20 20. Matrices thermodures obtenues à partir des compositions thermodurcissables telles que définies à l'une des revendications 1 à
- 25 16.
21. Revêtements de protection, pièces de moulage ou pièces en matériaux composites obtenus à partir des compositions thermodurcissables telles que définies à l'une des revendications 1 à 16.

1/1

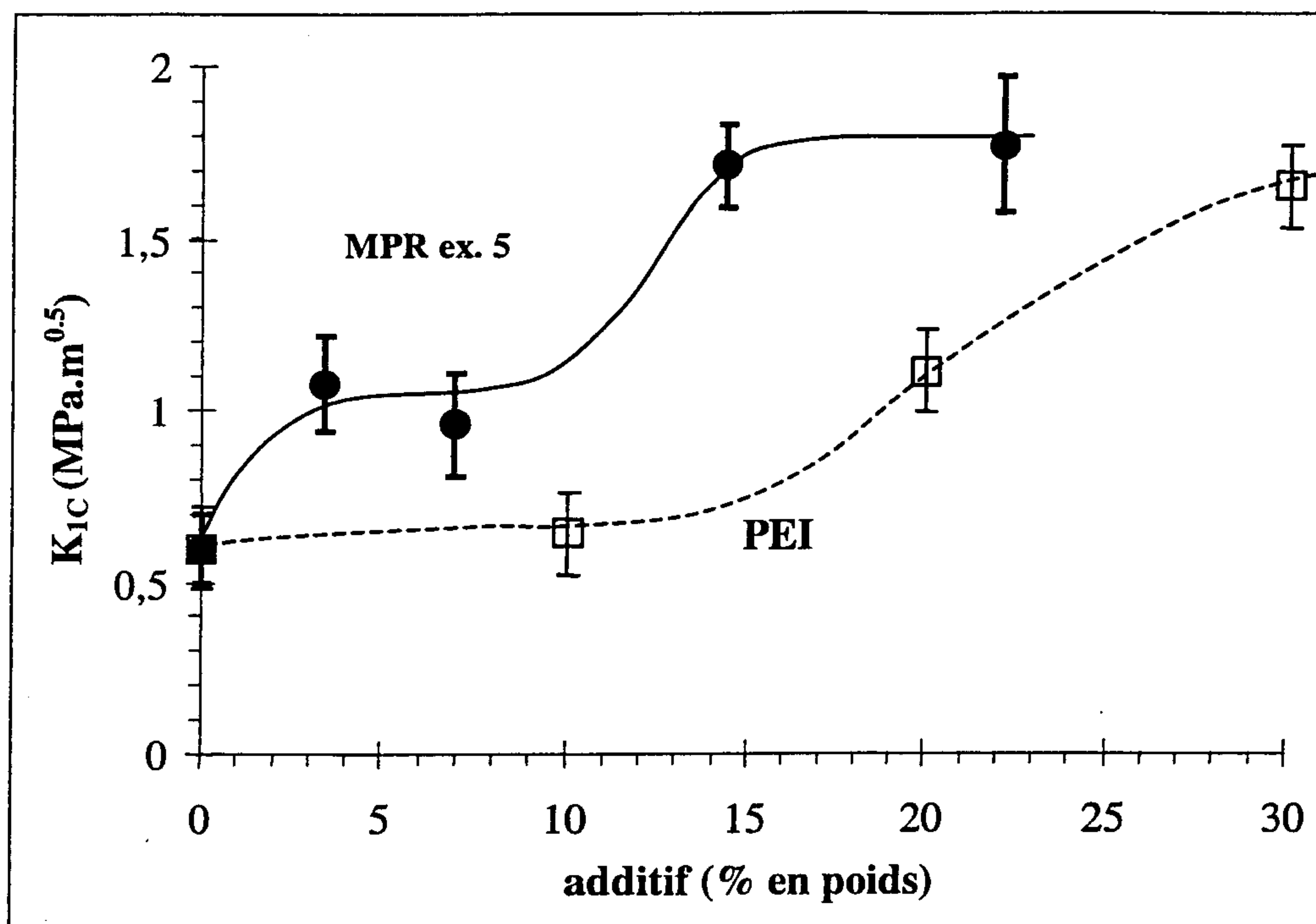


FIG. 1