

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 15248

(54) Composition de résine de polyester.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 67/02; C 09 K 3/28.

(22) Date de dépôt..... 8 septembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 9 septembre 1981, n° 142037/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 11-3-1983.

(71) Déposant : Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED. — JP.

(72) Invention de : Yasuhiro Ohmura, Seiichiro Maruyama et Shigeru Shigemoto.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

Composition de résine de polyester.

La présente invention concerne une composition de résine de polyester ignifuge et qui possède d'excellentes propriétés d'écoulement à l'état fondu et de résistance aux courants de fuite.

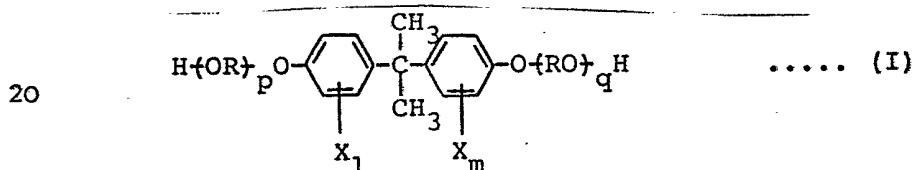
5 On sait qu'on peut obtenir des résines de polyester ignifuges par exemple en ajoutant à une résine de polyester un polymère comprenant principalement un acrylate de benzyle ou méthacrylate de benzyle halogéné (demande de brevet japonais publiée sous le n° 3682/1977) ou
10 en mélangeant une résine époxydique de bis-phénol-A halogéné avec une résine de polyester halogénée copolymérisée obtenue en copolymérisant l'acide téréphtalique ou un ester de cet acide, avec un alkylène-glycol et un diol aromatique halogéné (demande de brevet japonais publiée sous
15 le n° 44.300/1979). Toutefois, les compositions de résine obtenues par le premier de ces procédés ont l'inconvénient d'avoir de mauvaises propriétés d'écoulement à l'état fondu et exigent une forte pression d'injection au moulage par injection. D'autre part, les produits de moulage ont
20 des propriétés insuffisantes de résistance aux courants de fuite. Les compositions de résine obtenues par le dernier procédé ont des inconvénients en ce que les propriétés d'écoulement à l'état fondu se dégradent au fur et à mesure des opérations de moulage à l'état fondu de sorte
25 qu'il est difficile de poursuivre le moulage pendant des durées prolongées ; en outre, les propriétés de résistance aux courants de fuite des produits de moulage obtenus sont mauvaises.

A la suite d'études approfondies visant à parvenir à une résine de polyester ignifuge ne présentant pas
30 les inconvénients mentionnés ci-dessus, la demanderesse a trouvé qu'on pouvait obtenir une composition de résine de polyester ignifuge possédant d'excellentes propriétés d'écoulement à l'état fondu et également d'excellentes

propriétés de résistance aux courants de fuite après transformation en produits de moulage en mélangeant une résine de polyester halogénée avec un polymère obtenu par polymérisation de l'acrylate de benzyle halogéné ou du méthacrylate de benzyle halogéné mentionné ci-dessus. Cette découverte est à la base de la présente invention.

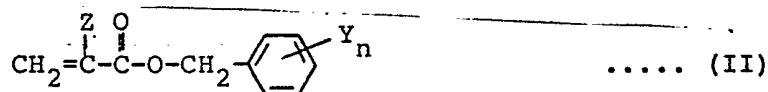
L'invention concerne en conséquence une composition de résine de polyester d'un grand intérêt industriel, composition qui se caractérise en ce qu'elle comprend :

a) 100 parties en poids d'une résine de polyester copolymérisée (a) à une teneur en halogène de 3 à 15 % en poids, préparée en copolymérisant de l'acide téréphtalique ou un dérivé de cet acide capable de former un ester, un alkylène-glycol en C2-C10 ou un dérivé d'un tel glycol capable de former des esters et un diol aromatique halogéné répondant à la formule générale :



dans laquelle R représente un groupe alkylène en C2-C4, X représente un atome d'halogène, l et m représentent chacun un nombre de 1 à 4 et p et q représentent chacun un nombre de 1 à 10, et

b) de 0,1 à 10 parties en poids d'une résine acrylique (b) à une teneur en halogène non inférieure à 10 % en poids, préparée en polymérisant un acrylate de benzyle ou méthacrylate de benzyle répondant à la formule générale :



dans laquelle Y représente un atome d'halogène, n est un nombre de 1 à 5 et Z représente l'hydrogène ou le groupe

allant de 1 à 4, et p et q représentent chacun un nombre de 1 à 10. Le diol aromatique halogéné peut être préparé par un procédé quelconque connu. Ainsi par exemple, on peut l'obtenir en fixant par addition un oxyde d'alkylène approprié tel que l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène sur un bis-phénol-A halogéné ou en faisant réagir une alkylène-halogénhydrine comme l'éthylène-chlorhydrine sur le bis-phénol-A halogéné. La composition du diol aromatique halogéné, spécialement les significations de R, p et q et analogues sont déterminées par les conditions de réaction et les proportions molaires des réactifs utilisés. On apprécie tout particulièrement les composés pour lesquels p et q représentent chacun un nombre de 1 à 4, R représente $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ou $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ et X représente le brome ou le chlore.

Parmi ceux-là, on citera en particulier les composés suivants :

- 2, 2-bis[4-(2-hydroxyéthoxy)-3,5-dibromophényl]propane,
 - 20 2, 2-bis[4-(2-hydroxyéthoxy)-3,5-dichlorophényl]propane,
 - 2, 2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)-3,5-dibromophényl]propane,
 - 2, 2-bis[4-(3-hydroxypropoxy)-3,5-dibromophényl]propane,
 - 2, 2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)-3,5-dichlorophényl]propane,
 - 2, 2-bis[4-(3-hydroxypropoxy)-3,5-dichlorophényl]propane,
 - 25 2, 2-bis[4-(2-hydroxyéthoxy)-3-bromophényl]propane,
 - 2, 2-bis[4-(2-hydroxyéthoxy)-2,3,5,6-tétrabromophényl]propane,
- et analogues.

On peut exploiter des procédés connus pour préparer le polyester copolymérisé par copolymérisation des trois composants. Ainsi par exemple, on peut préparer le polyester copolymérisé en soumettant les trois composants mentionnés ci-dessus à une réaction de transestérification ou d'estérification suivie d'une polycondensation, ou en faisant d'abord réagir l'acide téréphtalique ou son ester avec un alkylène-glycol, formant ainsi un téréphtalate de

bis-(bêta-hydroxyalkyle) ou un polymère inférieur d'un tel composé, après quoi on ajoute le diol aromatique halogéné de formule générale I et on procède à la réaction de polycondensation.

5 La quantité du diol aromatique halogéné est choisie de manière que le polyester copolymérisé obtenu contienne de 3 à 15 % en poids et de préférence de 5 à 10 % en poids d'halogène.

10 La résine acrylique (b) qu'on utilise dans l'invention est obtenue à partir d'un acrylate ou méthacrylate de benzyle halogéné répondant à la formule générale II ci-dessus par polymérisation d'un de ces composés, copolymérisation de deux ou plusieurs tels composés ou copolymérisation de tels composés avec d'autres monomères vinyliques.

15 Parmi les acrylates de benzyle halogénés, on citera par exemple l'acrylate de pentabromobenzyle, l'acrylate de tétrabromobenzyle, l'acrylate de tribromobenzyle, l'acrylate de pentachlorobenzyle, l'acrylate de tétrachlorobenzyle, l'acrylate de trichlorobenzyle et leurs mélanges.
20 Parmi les méthacrylates de benzyle halogénés, on citera par exemple les méthacrylates correspondant aux acrylates mentionnés ci-dessus.

Le monomère vinylique qu'on peut utiliser dans une copolymérisation avec l'acrylate ou méthacrylate de
25 benzyle halogéné consiste par exemple en acide acrylique, ester acrylique tel que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle ou l'acrylate de benzyle, l'acide méthacrylique, un ester méthacrylique tel que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle ou le méthacrylate de benzyle, le
30 styrène, l'acrylonitrile, des acides carboxyliques insaturés comme l'acide fumarique et l'acide maléique ou leurs anhydrides, l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle. Habituellement, on peut utiliser ces monomères en proportions
35 ne dépassant pas une mole et de préférence ne dépassant pas 0,5 mole par mole de l'acrylate ou méthacrylate

de benzyle halogéné.

On peut également utiliser du diacrylate de xylylène, du diméthacrylate de xylylène, du diacrylate de tétrabromoxylylène, du diméthacrylate de tétrabromoxylylène, du butadiène, de l'isoprène, du divinylbenzène ou un monomère analogue en tant que monomère vinylique réticulant. Ces composés peuvent être utilisés habituellement en proportions ne dépassant pas 0,5 mole par mole de l'acrylate ou méthacrylate de benzyle halogéné.

Il est nécessaire que la résine acrylique (b) utilisée dans l'invention présente une teneur en halogène non inférieure à 10 % en poids et de préférence non inférieure à 30 % en poids et même mieux encore dans l'intervalle de 50 à 72 % en poids. Si la teneur en halogène est trop faible, il faut mélanger une grande quantité de la résine acrylique (b) avec le polyester copolymérisé (a) pour parvenir à des effets suffisants d'ignifugeage.

La quantité de résine acrylique (b) à mélanger avec la résine de polyester copolymérisée (a) se situe dans l'intervalle de 0,1 à 10 parties en poids, de préférence de 0,5 à 5 parties en poids, pour 100 parties en poids de la résine de polyester copolymérisée (a). De préférence, la teneur totale en halogène de la composition de résine de polyester après mélange se situe dans l'intervalle de 3 à 15 parties en poids, de préférence de 5 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de la composition.

Si la quantité de résine acrylique (b) mélangée est trop faible et, par suite, la quantité totale d'halogène insuffisante, on ne peut pas parvenir à des propriétés ignifuges satisfaisantes. Par contre, si l'on mélange un excès de la résine acrylique (b), on se heurte également à des inconvénients : les propriétés mécaniques de la résine de polyester copolymérisée sont amoindries ; il en est de même des propriétés d'écoulement à l'état fondu et des propriétés de résistance aux courants de fuite.

La composition de résine de polyester selon l'invention peut encore contenir, selon les buts recherchés, d'autres additifs : des agents ignifugeants auxiliaires tels que l'oxyde d'antimoine et des composés du phosphore, des agents renforçants tels que des fibres de verre, des fibres de carbone et d'amiante, des matières de charge telles que la silice, l'alumine, la silice-alumine, la silice-magnésie, du silicate de calcium, du carbonate de calcium, des billes de verre et des paillettes de verre, des lubrifiants tels que des esters d'acides gras supérieurs et les cires paraffiniques, ainsi que d'autres stabilisants, agents antistatiques, anti-oxydants, absorbeurs de lumière ultraviolette, colorants, pigments et additifs analogues.

La composition de résine de polyester selon l'invention peut être préparée par des techniques bien connues, par exemple en mélangeant des granulés de la résine de polyester copolymérisée (a) avec la résine acrylique (b) en poudre ou en granulés, en extrudant le mélange à l'état fondu en granulés à l'aide d'une extrudeuse ou d'un appareil analogue, ou en préparant un mélange-maître auquel on ajoute les granulés de la résine de polyester copolymérisée (a).

La composition de résine de polyester ainsi obtenue est ignifuge et possède l'excellentes propriétés d'écoulement à l'état fondu et de résistance aux courants de fuite ; elle peut être transformée en produits moulés tridimensionnels de types variés, récipients, produits façonnés tels que pellicules, feuilles, tubes ou articles analogues par les techniques de moulage bien connues comme le moulage par injection, le moulage par extrusion et le moulage par compression.

Les articles moulés possèdent des utilisations en tant que pièces électriques ou électroniques, pièces de véhicules ou autres articles industriels.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention

sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

D'autre part, les propriétés physiques des compositions de résine sont déterminées par les modes opératoires suivants :

Propriétés de combustion

On utilise le test de combustion en position verticale selon les normes UL-94 des Under Writer's Laboratories Inc.

Propriétés d'écoulement à l'état fondu

On procède à un moulage continu sur une machine à mouler par injection de 100 g avec la filière à mouler les pièces en forme d'haltère n° 1 de la norme américaine ASTM D-638 à une température de résine de 265°C et une température de filière de 80°C pour une durée d'injection de 10 secondes et une durée de refroidissement de 300 secondes ; les propriétés d'écoulement à l'état fondu sont déterminées par la pression d'injection au troisième moulage et au quinzième moulage.

Propriétés de résistance aux courants de fuite

Selon mode opératoire de la norme américaine ASTM D-3638 (1977).

Exemples

Exemple de préparation d'une résine de polyester copolymérisée.

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une colonne de fractionnement et d'un condenseur pour distillation du méthanol, on introduit 100 parties de téréphtalate de diméthyle, 65 parties de 1,4-butanediol, 15 parties de 2,2-bis-[4-(2-hydroxyéthoxy)-3,5-dibromophényl]-propane et 2 parties d'une solution à 0,6 % de tétrabutoxytitane, catalyseur, dans le 1,4-butane-diol. On porte la température jusqu'à 210°C en distillant le méthanol. On procède à la réaction de transestérification à la même température pendant 2 heures en distillant 32,1 parties

de méthanol. On ajoute ensuite 1,3 partie d'une solution à 0,6 % de tétrabutoxy-titane dans le 1,4-butane-diol et 1,2 partie d'une dispersion de 5 % d'Irganox 1010 (commercialisé par la firme Ciba-Geigy AG) dans le 1,4-butane-diol et on procède à la réaction de polycondensation en chauffant progressivement à 245°C et en abaissant la pression de la pression normale jusqu'à un vide de $0,39 \times 10^{-3}$ bars (0,3 mmHg). Après 7 heures de polycondensation, on obtient un polyester copolymérisé à une teneur en brome de 6 % et une viscosité intrinsèque de 0,83.

Exemple de préparation d'une résine acrylique.

On dissout 2 parties d'acrylate de pentabromobenzyle dans 10 parties de propylène-glycol à 80°C, on ajoute 0,02 partie de peroxyde de benzoyle en atmosphère d'azote et on agite pendant 2 heures. On ajoute alors 0,02 partie de peroxyde de benzoyle et on agite à 90°C pendant 3 heures puis à 110°C pendant 4 heures et finalement à 120°C pendant 1 heure pour provoquer la polymérisation.

On filtre le mélange de réaction encore chaud ; on recueille le polyacrylate de pentabromobenzyle à l'état pulvérulent ; on le lave par le propylène-glycol puis à l'eau et on sèche à 120°C.

Le produit fond à 105-110°C et contient 70,8 % de brome.

Exemple 1 et exemples comparatifs 1 à 3.

A 100 parties de la résine de polyester copolymérisée préparée dans l'exemple de préparation ci-dessus, on mélange 1,5 parties de la résine acrylique préparée dans l'exemple de préparation de résine acrylique ci-dessus et 5,3 parties de trioxyde d'antimoine et on extrude à l'état fondu à 250°C en granulés sur une extrudeuse de 40 mm de diamètre.

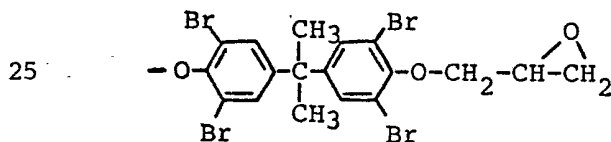
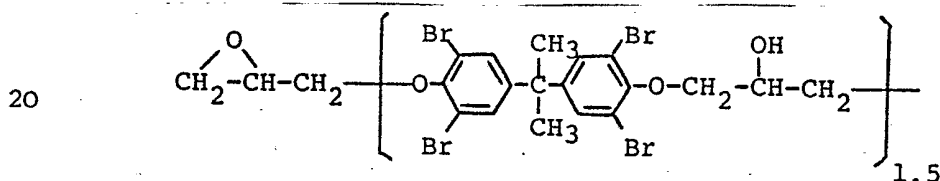
On moule les granulés sur une machine à mouler par injection de 100 g (modèle TS-100 de la firme Nissei Jushi Kogyo K.K.) pour former une éprouvette pour essai

de combustion et une éprouvette selon les normes américaines ASTM, à une température de résine de 260°C et une température de filière de 80°C pour une durée d'injection de 10 secondes et une durée de refroidissement de 20 secondes.

On mesure les propriétés d'écoulement à l'état fondu comme décrit ci-dessus.

Les propriétés de combustion, de résistance aux courants de fuite et d'écoulement à l'état fondu des produits moulés sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.

A titre de comparaison, on a procédé aux mêmes essais sur une composition de résine sans résine acrylique, une composition de résine consistant en 100 parties en poids de la résine de polyester copolymérisée utilisée dans l'exemple 1 mélangée avec 2,2 parties d'une résine époxydique de bis-phénol-A bromé répondant à la formule :



et une composition de résine consistant en 100 parties en poids d'une résine de polytéréphtalate de butylène (Novadur 5020 commercialisée par la firme Mitsubishi Chemical Industries Ltd., viscosité intrinsèque 1,2) mélangée avec 11 parties de la résine acrylique utilisée dans l'exemple 1. Ces résultats sont également rapportés dans le tableau 1.

T A B L E A U 1

	Composition des mélanges					Propriétés de combustion (0,79mm)	Propriétés d'écoulement à l'état fondu, kg/cm ²		Résistance aux courants de fuite (V)
	Polyester		Résine halogénée		Trioxyde d'antimoine, (parties)		3ème injection	15ème injection	
	Résine de polyester copolymérisée, (parties)	Polytéréphtalate du butylène, (parties)	Résine acrylique (parties)	Résine époxydique de bis-phénol-A bromé, (parties)					
Ex. 1	100	0	1,5	0	5	V-0	300	300	500
Ex. comp. 1	100	0	0	0	5	V-2	280	280	300
Ex. comp. 2	100	0	0	2,2	5	V-0	300	500	270
Ex. comp. 3	0	100	11,0	0	5	V-0	380	380	300

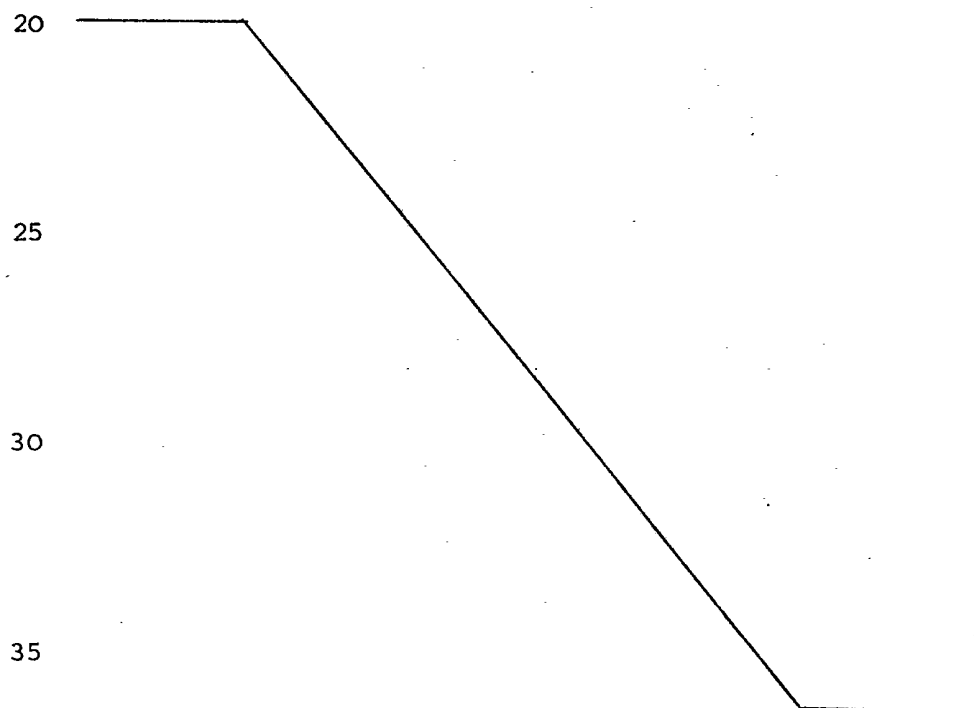
Exemple 2 et exemples comparatifs 4 à 6.

On mélange la même résine de polyester copolymérisée, la même résine acrylique et le trioxyde d'antimoine utilisés dans l'exemple 1 avec des fibres de verre (mèches coupées, de la firme Asahi Fiber Glass K.K.) aux proportions indiquées dans le tableau 2 ci-après et on moule comme décrit dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2.

A titre de comparaison, on a soumis aux mêmes essais des compositions de résine contenant la résine de polyester copolymérisée ci-dessus en mélange avec la résine époxydique de bis-phénol-A bromé utilisée dans l'exemple comparatif 2 et une composition de résine contenant un polytéréphtalate de butylène de viscosité intrinsèque 0,85 (Novadur 5008 de la firme Mitsubishi Chemical Industries Ltd) et la résine acrylique.

Les résultats obtenus sont également rapportés dans le tableau 2.



T A B L E A U 2

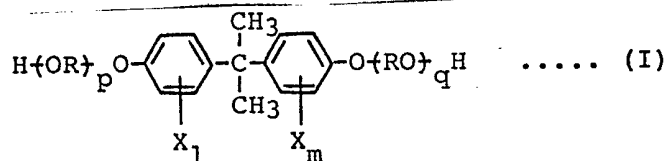
		Composition des mélanges						Propriétés de combustion (0,79mm)	Propriétés d'écoulement à l'état fondu, kg/cm ²		Résistance aux courants de fuite (V)
		Polyester		Résine halogénée		Trioxyde d'antimoine, (parties)	Fibre de verre (parties)		3ème injection	15ème injection	
		Résine de polyté- phthalate	Résine acrylique (parties)	Résine époxydique de bis-phénol-A bromé, (parties)							
		copolymé- risée, (parties)									
Ex. 2	100	0	2,0	0	5,5	40	V-0	500	500	400	
Ex. comp. 4	100	0	0	0	5,5	40	V-2	480	480	250	
Ex. comp. 5	100	0	0	3,9	5,5	40	V-0	520	800	230	
Ex. comp. 6	0	100	12,2	0	5,5	40	V-0	560	560	300	

Il est clair que l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'exemples et que l'homme de l'art peut y apporter des modifications sans pour autant sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition de résine de polyester, caractérisée en ce qu'elle comprend :

a) 100 parties en poids d'une résine de polyester copolymérisée (a) à une teneur en halogène de 3 à 15 % en poids, préparée par copolymérisation de l'acide téréphtalique ou d'un dérivé de cet acide capable de former des esters, d'un alkylène-glycol en C2-C10 ou d'un dérivé d'un tel glycol capable de former des esters ; et d'un diol aromatique halogéné répondant à la formule générale :



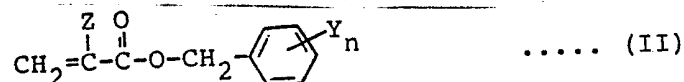
15

dans laquelle R représente un groupe alkylène en C2-C4, X représente un atome d'halogène, l et m représentent chacun un nombre allant de 1 à 4 et p et q représentent

20 chacun un nombre allant de 1 à 10, et

b) 0,1 à 10 parties en poids d'une résine acrylique (b) à une teneur en halogène non inférieure à 10 % en poids, préparée par polymérisation d'un acrylate de benzyle ou méthacrylate de benzyle répondant à la formule

25 générale :



dans laquelle Y représente un atome d'halogène, n est un

30 nombre allant de 1 à 5 et Z représente l'hydrogène ou un groupe méthyle.

2. Composition de résine de polyester selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion de la résine acrylique (b) se situe dans l'intervalle de 0,5

35 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine de polyester copolymérisée (a).

3. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la teneur totale en halogène de la composition de résine de polyester se situe dans l'intervalle de 3 à 15 parties en poids pour 5 100 parties en poids de la composition.

4. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la teneur en halogène de la résine de polyester copolymérisée se situe dans l'intervalle de 5 à 10 % en poids.

10 5. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en halogène de la résine acrylique n'est pas inférieure à 30 % en poids.

15 6. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la teneur en halogène de la résine acrylique se situe dans l'intervalle de 50 à 72 % en poids.

20 7. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le dérivé de l'acide téréphtalique capable de former des esters est le téréphtalate de diméthyle.

8. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'alkylène-glycol est le 1,4-butane-diol.

25 9. Composition de résine de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que R représente

$$-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \text{ ou } -\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$$
; X représente le brome ou le chlore; p et q représentent chacun un nombre allant de 1 à 4.

30 10. Composition de polyester selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le diol aromatique halogéné est le 2,2-bis-[4-(2-hydroxyéthoxy)-3,5-dibromophényl]-propane.