

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10701

(54) Composition de résine thermodurcissable comprenant un copolymère d'un isopropénylphénol et d'au moins un monomère polymérisable et une résine époxyde.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 59/62; C 08 L 25/18, 63/00.

(22) Date de dépôt..... 18 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 19 juin 1981, n° 93795/1981.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 24-12-1982.

(71) Déposant : Société dite : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Shuhei Ikado, Kenji Ema et Tomohide Yokoo.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

Composition de résine thermodurcissable
comprenant un copolymère d'un isopropé-
nylphénol et d'au moins un monomère
polymérisable et une résine époxyde.

La présente invention concerne une composition
de résine thermodurcissable comprenant un copolymère d'un
isopropénylphénol et d'au moins un monomère polymérisable
et une résine époxyde.

5 L'invention concerne une composition de résine
thermodurcissable utile dans une grande diversité d'appli-
cations telles que les matières à mouler, les matières
stratifiées, les peintures, les adhésifs, etc.

10 Plus particulièrement, l'invention concerne une
composition de résine thermodurcissable ayant une bonne
aptitude au durcissement et qui présente d'excellentes
caractéristiques d'application au moulage et fournit des
produits durcis ayant d'excellentes propriétés de résis-
tance à la chaleur, d'adhésivité et de stabilité dimen-
sionnelle.

15 Les résines époxydes ont été à ce jour couram-
ment utilisées en combinaison avec divers agents de dur-
cissement pour fabriquer des matières stratifiées, des
matières à mouler, des peintures, des adhésifs, et simi-
20 laires. On a réalisé diverses améliorations et modifica-
tions de ces résines époxydes pour satisfaire aux demandes
croissantes d'une qualité supérieure dans divers domaines
d'application. On considère cependant qu'il est assez dif-
ficile de satisfaire simultanément aux exigences indus-
25 trielles et économiques de façon bien équilibrée.

Les compositions de résine époxyde qui contien-
nent un agent de durcissement de type amine, ont une ex-
cellente aptitude au durcissement et une grande utilité
industrielle. Elles présentent cependant des défauts tels
30 que des problèmes d'application car leur vie en pot sont
brèves et qu'elles doivent être préparées juste avant

l'utilisation : elles posent un problème de sécurité car on considère que l'agent de durcissement de type amine a un effet nuisible sur l'organisme des utilisateurs ; et elles forment des produits durcis dont la résistance à la
5 chaleur est médiocre. Elles n'ont qu'une utilité limitée dans un domaine où un degré élevé de fiabilité est nécessaire, par exemple dans le domaine des matériaux électroniques.

On a également utilisé des agents de durcissement de type anhydride d'acide pour les résines époxydes afin d'améliorer leur stabilité thermique. Bien que la stabilité thermique des produits durcis puisse être améliorée, ces compositions ont un durcissement médiocre et nécessitent une période prolongée pour durcir. Pour compenser cet inconvénient, on a incorporé, avec les agents
10 de durcissement de type anhydride d'acide, des accélérateurs de durcissement tels que des amines tertiaires. Ceci a cependant posé un autre problème car les vies en pot sont devenues trop brèves. Dans ce cas également, les
15 compositions de résine époxyde ont évidemment une utilité limitée.

Pour résoudre les inconvénients précités, c'est-à-dire pour obtenir des compositions de résine époxyde ayant une vie en pot convenablement prolongée et une excellente aptitude au durcissement, on a mis au point d'autres compositions par incorporation à des résines époxydes d'un catalyseur latent tel que le dicyanamide ou un complexe BF_3 .amine. Bien que ces compositions aient une vie en pot convenablement prolongée et présentent une
25 excellente aptitude au durcissement, leurs produits durcis ont une stabilité thermique insuffisante et leur emploi est considérablement limité dans tout domaine d'application où une fiabilité à long terme est nécessaire. De plus, ces compositions posent certains problèmes dus à
30 l'emploi d'un tel agent de durcissement, car l'agent de durcissement est très hygroscopique et libère des gaz

corrosifs lors du durcissement des compositions.

Dans les circonstances précitées, on a récemment tenté d'améliorer la stabilité thermique des compositions de résine thermodurcissable au moyen d'agents de durcissement de type résine phénolique. On a principalement tenté de durcir des résines époxydes en leur incorporant une ou plusieurs résines phénoliques de type novolaque.

Par exemple, des compositions de résine thermodurcissable obtenues par combinaison d'une résine phénolique de type novolaque avec des résines époxydes sont utilisées dans des domaines tels que les matériaux à mouler, les matériaux stratifiés, les peintures et similaires. Cependant, leurs produits durcis ont une mauvaise stabilité dimensionnelle si bien qu'ils ne conviennent pas à l'emploi dans les matériaux électroniques et similaires qui nécessitent un degré élevé de précision dimensionnelle. De plus, leur résistance à la chaleur, en particulier leur température de distorsion à chaud, sont aussi faibles qu'environ 100°C et il est difficile de les utiliser pour des éléments électriques, des éléments mécaniques, des éléments d'automobile, d'avion ou d'autres véhicules et similaires, en d'autres termes de les utiliser comme plastiques d'ingénierie.

Comme résines phénoliques spéciales ayant une stabilité thermique bien meilleure, on a récemment mis au point des compositions de résine thermodurcissable qui comprennent un polymère de p-isopropénylphénol, un polymère de p-vinylphénol et une résine époxyde. Les produits durcis qui résultent des compositions de résine ci-dessus présentent une résistance thermique et une stabilité dimensionnelle supérieures à celles des produits durcis résultant des compositions de résine classiques faites d'une résine époxyde et d'une résine phénolique de type novolaque, mais leurs applications sont limitées par les inconvénients suivants. Leur adhésivité est médiocre et

lorsqu'on les utilise par exemple dans des stratifiés à revêtement de cuivre ayant des tissus de verre comme matériaux de base, la force d'adhésion est insuffisante et il se produit une séparation des strates de tissu de verre.

- 5 De plus, il est également nécessaire d'appliquer un adhésif additionnel entre un revêtement de cuivre et la matière stratifiée qui lui correspond. En ce qui concerne la résistance thermique de ces compositions de résine thermodurcissable, elles peuvent conserver suffisamment diverses propriétés physiques, telles que la résistance mécanique, tant qu'on les utilise à des températures inférieures à 200°C. Cependant, aux températures élevées, supérieures à 300°C, leurs produits durcis sont sensibles à la décomposition thermique et présentent une altération des propriétés physiques. On ne peut donc pas les utiliser dans les domaines d'application impliquant de telles conditions de température élevée. Ceci constitue un autre inconvénient des compositions de résine thermodurcissable précitées.

- 20 De plus, la réaction de durcissement entre un composé ayant un ou plusieurs radicaux hydroxy phénoliques, tels que la résine phénolique de type novolaque, le polymère de p-isopropénylphénol ou le polymère de p-vinylphénol précités, et une résine époxyde, est très lente et dans la plupart des cas un accélérateur de durcissement est nécessaire. Pour résoudre ce problème, on emploie généralement des accélérateurs de durcissement tels que des amines tertiaires pour réduire le temps de durcissement. L'emploi d'un accélérateur de durcissement peut certainement favoriser une réaction de durcissement mais il entraîne une diminution de la vie en pot et une altération des caractéristiques d'application. Lorsqu'on incorpore un accélérateur de durcissement, par exemple une amine tertiaire, une partie de l'amine s'évapore lors du dosage de la composition de résine ou lors du moulage, ce qui pose des problèmes d'utilisation par suite de l'odeur

dégagée et des risques de dermatites par contact avec la vapeur d'amine ainsi évaporée. L'emploi d'un tel accélérateur de durcissement pose un autre problème relatif aux propriétés physiques des produits durcis obtenus, 5 car ces produits durcis ont une adhésivité médiocre.

Un autre problème que pose l'emploi d'une amine est que les compositions thermodurcissables obtenues ont une mauvaise stabilité au stockage et que lorsqu'on les stocke pendant une durée prolongée, elles présentent un 10 accroissement de la viscosité ou une gélification et ne conviennent donc pas, du point de vue du contrôle de la qualité, à la production de matières à mouler, de matières stratifiées, de peintures ou similaires.

On a donc tenté d'utiliser un catalyseur latent 15 pour prolonger la vie en pot lorsqu'on incorpore un accélérateur de durcissement tel qu'une amine tertiaire. Cependant, l'emploi d'un complexe BF_3 .amine qui constitue un exemple caractéristique de catalyseur latent, ou similaires, n'est pas satisfaisant en ce qui concerne les caractéristiques d'application car l'hygroscopie d'un tel 20 catalyseur latent pose un problème. Comme inconvénient courant rencontré lors de l'emploi de tels agents de durcissement de type résine phénolique, on peut citer l'insuffisance de la force d'adhésion. Cet inconvénient 25 a été souligné relativement à l'emploi d'une telle composition de résine dans des matériaux composites. Une des causes possibles d'un tel inconvénient est la concentration élevée des radicaux hydroxyphénoliques de chaque agent de durcissement de type résine phénolique (c'est-à-dire un indice d'hydroxyle élevé), qui accroît la densité 30 de réticulation et provoque un retrait au moulage.

De plus, il est difficile d'éliminer les phénols n'ayant pas réagi des résines phénoliques de type novolac, des polymères de p-vinylphénol ou des polymères de 35 p-isopropénylphénol. On a donc souligné que ces résines ou polymères tendent à gonfler lorsqu'on les utilise à

des températures élevées. Par conséquent, les compositions de résine utilisant de tels agents de durcissement de type résine phénolique ont une gamme d'applications nécessairement limitée. L'emploi de ces agents de durcissement est également limité pour des raisons économiques car ils entraînent un coût additionnel d'élimination des phénols n'ayant pas réagi ou de matières premières coûteuses.

L'invention a pour objets :

- une composition de résine thermodurcissable
- 10 ayant une bonne aptitude au durcissement et une excellente caractéristique d'application au moulage et qui est capable de fournir des produits durcis ayant une résistance thermique, une adhésivité et une stabilité dimensionnelle excellentes ;
- 15 une composition de résine thermodurcissable permettant d'obtenir des produits moulés ayant une excellente résistance thermique et un degré élevé de précision dimensionnelle ainsi qu'un degré élevé de rigidité à chaud, ce qui facilite leur démoulage et améliore encore
- 20 leur aptitude au moulage ;
- une composition de résine thermodurcissable qui, lorsqu'on l'utilise dans des matériaux stratifiés, produit une force d'adhésion importante et qui, dans le cas de stratifiés à revêtement de cuivre, créent un degré
- 25 extrêmement élevé de résistance à la séparation des strates des matériaux de base, tels qu'un papier ou des feuilles de verre, ainsi qu'une résistance au délaminage extrêmement élevée du revêtement de cuivre ;
- une composition de résine thermodurcissable qui,
- 30 sans qu'un accélérateur de durcissement quelconque tel qu'une amine tertiaire ou similaires soit nécessaire, permet d'obtenir une vitesse de durcissement satisfaisante équivalente ou même supérieure à celle obtenue lors de l'emploi d'un tel accélérateur de durcissement, ce qui
- 35 satisfait à l'exigence d'obtention d'un durcissement rapide à basse température, et qui est facile à manipuler

et à mettre en oeuvre car elle ne pose absolument aucun problème d'odeur ou de troubles cutanés dûs à l'évaporation de l'amine ; et

- une composition de résine thermodurcissable
- 5 ayant une excellente stabilité au stockage et qui ne présente ni accroissement de la viscosité, ni gélification même lorsqu'on la conserve pendant une période prolongée.

- Ces objectifs de l'invention peuvent être atteints grâce à une composition de résine thermodurcissable que l'on obtient par incorporation à une résine époxyde d'un copolymère d'au moins un monomère polymérisable et d'un isopropénylphénol.
- 10

- Une autre caractéristique d'une telle composition de résine thermodurcissable selon l'invention est que l'on peut obtenir des produits durcis ayant une gamme étendue de températures de distorsion à chaud et une gamme étendue de rigidité allant des produits à grande flexibilité à ceux à grande rigidité, par modification de la teneur en isopropénylphénol du copolymère. Un autre avantage excellent est que la résistance thermique, en particulier si l'on prend comme exemple la température de début de décomposition thermique, a toujours une valeur atteignant 350°C ou plus quelle que soit la teneur de
- 15
- 20
- 25 l'alcénylphénol constitutif.

- De plus, on peut incorporer une substance acide à la composition précitée pour obtenir une composition de résine thermodurcissable ayant une bonne aptitude au moulage et au stockage ainsi qu'une excellente aptitude au moulage et qui forme des produits durcis dont la résistance thermique, l'adhésivité et la stabilité dimensionnelle sont excellentes.
- 30

- Comme décrit, la composition de résine thermodurcissable selon l'invention a des caractéristiques d'application et une aptitude au durcissement excellentes et forme des produits durcis dont la stabilité thermique et
- 35

l'adhésivité sont excellentes. Par conséquent, on peut l'utiliser dans de nombreux domaines d'application, y compris le domaine des matériaux électroniques et le domaine de l'automobile et apparentés où un degré élevé de fiabilité est nécessaire. Par exemple, lorsqu'on utilise la composition de l'invention comme matériau de moulage, son adhérence à une charge, telle que de la silice ou de l'alumine, est accrue, ce qui permet d'améliorer par exemple la capacité d'isolement de semi-conducteurs.

10 Lorsqu'on l'utilise dans un stratifié à revêtement de cuivre, l'adhésivité entre la composition de résine et le métal ou le verre correspondants est améliorée. On peut ainsi obtenir une force d'adhésion satisfaisante sans utiliser un adhésif particulier quelconque entre le

15 revêtement de cuivre et la matière stratifiée qui lui correspond. De plus, l'emploi de la composition selon l'invention permet d'améliorer la résistance au délaminage mutuel des tissus de verre. On peut donc obtenir des stratifiés à revêtement de cuivre ayant une grande

20 valeur du point de vue industriel.

Une autre caractéristique de l'invention réside en ce que, comme précédemment indiqué, on peut, avec la composition de résine, obtenir un produit durci ayant les propriétés mécaniques désirées par ajustement approprié de la teneur en isopropénylphénol du copolymère. Selon

25 une autre caractéristique de l'invention, bien que l'isopropénylphénol monomère soit une matière coûteuse du point de vue industriel, on peut en réduire la quantité en l'utilisant sous forme d'un copolymère avec un monomère

30 polymérisable relativement peu coûteux.

Les modes de réalisation préférés de l'invention vont maintenant être décrits.

L'expression "copolymère d'un isopropénylphénol et d'au moins un monomère polymérisable" que l'on emploie

35 à propos de la composition de résine thermodurcissable de l'invention désigne un copolymère que l'on obtient par

copolymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les monomères polymérisables indiqués ci-après et d'un isopropénylphénol. Comme exemples de monomères polymérisables utiles dans la pratique de l'invention, on peut

5 citer les monomères suivants :

(A) Des monomères copolymérisables comprenant par exemple les styrènes, tels que le styrène, le chlorostyrène, le bromostyrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène et le vinylxylène ; des esters acryliques tels que l'acrylate
10 de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle ; des esters méthacryliques tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de n-butyle ; l'acrylonitrile ; le méthacrylonitrile ; le fumaronitrile ; l'acide acryli-
15 que ; l'acide méthacrylique ; l'anhydride maléique : l'acrylamide ; le méthacrylamide ; l'isoprène ; le butadiène ; le dicyclopentadiène ; etc ; et

(B) des monomères polymérisables contenant un ou plusieurs groupes basiques, y compris par exemple les acrylates de
20 N-alcoylaminoalcoyle, tels que l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, l'acrylate de N,N-diméthylaminopropyle et l'acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle ; des méthacrylates de N-alcoylaminoalcoyle, tels que le méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de N,N-diéthylamino-
25 éthyle et le méthacrylate de N,N-diméthylaminopropyle ; la vinylaniline ; l'isopropénylaniline ; la N-vinyldiméthylamine ; la N-vinyldiéthylamine ; la N-vinyldiphénylamine ; le N-vinylpyrrole ; le N-vinylindole ; le N-vinylcarbazole ; le N-vinylimidazole ; la N-vinylpyrrolidone ;
30 le 2-méthyl-N-vinylimidazole ; la 2-vinylquinoléine ; la 3-vinylpipéridine ; la N-méthyl-3-vinylpipéridine ; la vinylpyrazine ; la 2-vinylpyridine ; la 3-vinylpyridine ; la 4-vinylpyridine ; la 2-méthyl-5-vinylpyridine ; la 5-éthyl-2-vinylpyridine ; le N-(2-diméthylaminométhyl)-
35 acrylamide ; le N-(2-diméthylaminoéthyl)acrylamide ; le N-(3-diméthylaminopropyl)acrylamide ; le N-(2-diéthyl-

aminoéthyl)acrylamide ; le N-(2-morpholinoéthyl)acrylamide ; le N-(2-diméthylaminométhyl)méthacrylamide ; le N-(2-diéthylaminoéthyl)méthacrylamide ; et le N-(2-butylaminométhyl)méthacrylamide.

5 On peut utiliser les monomères copolymérisables et polymérisables (A) et (B) ci-dessus isolément ou en combinaison.

On peut utiliser les isomères ortho, méta et para de l'isopropénylphénol isolément ou en combinaison.

10 On préfère particulièrement le p-isopropénylphénol.

Dans le copolymère utilisable dans la composition selon l'invention, en particulier dans le copolymère d'un ou plusieurs des monomères polymérisables (A) et d'isopropénylphénol (désigné ci-après par l'abréviation "copolymère-PA"), on peut utiliser les monomères polymérisables (A) et l'isopropénylphénol dans les gammes suivantes. Le ou les monomères polymérisables (A) constituent 10 à 95 % en poids et de préférence 20 à 99 % en poids, du copolymère PA tandis que l'isopropénylphénol peut constituer 5 à 90 % en poids et de préférence 10 à 80 % en poids du copolymère PA.

Parmi les monomères polymérisables (A) ci-dessus, on préfère particulièrement l'acrylonitrile. Une composition de l'invention qui contient un copolymère d'acrylonitrile et d'isopropénylphénol présente diverses propriétés excellentes.

Dans un copolymère d'acrylonitrile et d'isopropénylphénol, les teneurs en acrylonitrile et en isopropénylphénol peuvent varier dans les gammes suivantes. En ce qui concerne l'acrylonitrile, il peut être contenu en une quantité comprise dans la gamme de 20 à 40 % en poids et de préférence de 20 à 35 % en poids par rapport au copolymère. Lorsqu'on utilise l'acrylonitrile dans la gamme de 20 à 40 % en poids, on peut obtenir des produits durcis ayant une adhésivité particulièrement excellente. D'autre part, en ce qui concerne l'isopropénylphénol, sa teneur

est comprise entre 20 et 80 % en poids et de préférence entre 25 et 75 % en poids par rapport au copolymère.

Lorsqu'on utilise l'isopropénylphénol dans la gamme précédente, la composition de résine obtenue présente une
5 aptitude au durcissement particulièrement excellente et permet d'obtenir des produits durcis ayant une bonne stabilité thermique.

Parmi les compositions de l'invention, les compositions de résine thermodurcissable comprenant un copo-
10 lymère de 20 à 40 % en poids d'acrylonitrile et 20 à 80 % en poids d'isopropénylphénol et une résine époxyde ont d'excellentes caractéristiques d'application et d'aptitude au durcissement et permettent d'obtenir des produits dur-
cis ayant une stabilité thermique et une adhésivité excel-
15 lentes. Elles permettent également de résoudre les problèmes des compositions de résine classiques bien qu'elles soient des systèmes de résine semblables aux compositions de résine classiques utilisant un agent de durcissement de type résine phénolique et on peut les utiliser dans
20 diverses applications sans altérer les caractéristiques avantageuses des produits durcis classiques en résine époxyde.

En d'autres termes, on pourrait classer le copolymère parmi les agents de durcissement de type résine
25 phénolique. Cependant, contrairement aux compositions précitées utilisant un agent de durcissement de type résine phénolique, il présente un degré approprié de vitesse de durcissement lorsqu'on le fait réagir avec une résine époxyde sans qu'un accélérateur de durcissement addition-
nel quelconque soit nécessaire. Dans une composition de
30 résine selon l'invention, le complexe BF_3 .amine que l'on a auparavant utilisé comme catalyseur latent, se comporte comme un retardateur de durcissement plutôt que comme un catalyseur latent. On sait que le complexe BF_3 .amine sert
35 à accélérer la réaction de durcissement d'une résine époxyde lorsqu'on l'utilise en combinaison avec un agent de

durcissement quelconque. Cependant, on ignorait totalement que le complexe BF_3 .amine a un effet de retardement du durcissement. Ceci indique que les compositions de l'invention sont des systèmes de résine totalement nouveaux. Les compositions de l'invention permettent d'obtenir une vitesse de durcissement suffisamment élevée sans aucun des accélérateurs de durcissement précédemment employés et permet d'obtenir des produits durcis ayant les propriétés désirées. Cependant, un tel aide de durcissement peut être utilisé sans poser aucun problème ou aucune gêne du cycle d'utilisation. Un tel aide de durcissement peut également être incorporé pour freiner le durcissement de chaque composition de résine selon l'invention, comme précédemment indiqué.

Une autre caractéristique de la composition selon l'invention est que les problèmes de retrait au moulage et de mauvaise adhérence dus à une densité de réticulation excessive ou de mauvaise résistance à l'humidité provenant probablement des radicaux hydroxy phénoliques n'ayant pas réagi par suite de la suppression de leur réticulation, qui sont des problèmes que l'on rencontre lors de l'emploi des agents de durcissement de type résine phénolique précités, ont été résolus. Ces problèmes peuvent en pratique être résolus par ajustement des proportions des composants copolymérisables dans le copolymère selon la nature de la résine époxyde à combiner et le nombre des radicaux époxy qu'elle contient, de façon à permettre à la réaction de durcissement de s'effectuer dans une limite déterminée selon l'utilisation finale des produits durcis. De plus, l'adhésivité peut également être apportée par le radical cyano de l'acrylonitrile copolymérisé comme composant essentiel dans le copolymère, ce qui améliore son adhérence à des charges ou des matières composites de base telles que la silice, le verre, l'alumine et les métaux.

D'autre part, dans un copolymère d'un ou plusieurs

des monomères polymérisables (B) et d'isopropénylphénol (désigné ci-après par l'abréviation "copolymère-PB"), le ou les monomères polymérisables contenant un ou plusieurs radicaux basiques et l'isopropénylphénol peuvent de pré-
5 férence être contenus dans les gammes suivantes.

Le monomère polymérisable contenant un ou plusieurs radicaux basiques peut être contenu dans la gamme de 0,01 à 20 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids. Lorsque le monomère polymérisable contenant un
10 ou plusieurs radicaux basiques est contenu en des quantités inférieures à 0,01 % en poids, l'aptitude au durcissement de la composition de résine obtenue est médiocre tandis que pour des quantités supérieures à 20 % en poids, la résistance thermique, l'adhésivité et la stabilité
15 dimensionnelle sont insuffisantes.

Dans le copolymère ci-dessus, l'isopropénylphénol peut être contenu dans la gamme de 5 à 90 % en poids et de préférence de 10 à 80 % en poids. Toute teneur en isopropénylphénol inférieure à 5 % en poids réduit la
20 résistance thermique et la stabilité dimensionnelle tandis que l'emploi de plus de 90 % en poids d'isopropénylphénol réduit l'adhésivité.

On peut modifier l'aptitude au durcissement d'une composition selon l'invention contenant le copoly-
25 mère PB, par modification de la teneur en monomère basique du copolymère PB. On peut réduire le temps de durcissement de façon considérable sans qu'aucun aide de durcissement ne soit nécessaire. Un aide de durcissement couramment utilisé tel qu'une amine tertiaire ou similaires pose
30 des problèmes de manipulation et d'emploi tels que le dégagement d'une odeur et la formation d'une dermatite due aux vapeurs d'amine car une partie de l'amine s'évapore lors du dosage ou du moulage. Un tel aide de durcissement pose également des problèmes de contrôle de la qualité
35 lorsque la composition est utilisée pour produire une matière à mouler, des matières stratifiées, une peinture

ou similaires, car la composition de résine obtenue a une stabilité au stockage réduite et présente un accroissement de la viscosité ou une gélification lorsqu'on la stocke pendant une période prolongée. Donc, l'absence d'un tel
5 aide de durcissement supprime de façon considérable ces problèmes.

La composition selon l'invention qui contient le copolymère PB ne nécessite aucun catalyseur latent tel qu'un complexe BF_3 .amine pour améliorer sa capacité
10 de durcissement. Les problèmes de résistance à l'eau et à l'humidité que pose l'emploi d'un tel complexe sont donc supprimés.

Les monomères (A) et (B) précités peuvent être utilisés en combinaison. On peut utiliser l'un quelconque
15 des monomères polymérisables en une quantité quelconque tant que le monomère polymérisable principal, l'isopropénylphénol, du copolymère est contenu dans la gamme précédemment indiquée.

Pour préparer le copolymère, on peut polymériser
20 les monomères selon un procédé quelconque tel que la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique, la polymérisation par transfert de charge ou similaires. La polymérisation radicalaire qui utilise un amorceur de polymérisation radicalaire, est particulièrement préférée
25 car elle permet une régulation facile de la réaction de polymérisation. Des exemples d'amorceurs de polymérisation radicalaire comprennent les amorceurs de type azoïque tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobis-2,4-diméthylvaléronitrile, l'azobiscyclohexanecarbonitrile, l'azobis-
30 2-amidopropane.HCl et similaires ; des amorceurs de type peroxyde tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'acétyl, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tert-butyle, l'hydroperoxyde de di-tert-butyle, etc ; et des amorceurs redox tels que le peroxyde
35 de benzoyl-N,N-diméthylaniline, le peroxo-bis-sulfate-hydrogénosulfite de sodium, et similaires. Il est approprié

d'utiliser un tel amorceur à raison de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total des divers monomères que l'on utilise comme matières premières du copolymère. On peut facilement préparer le copolymère selon un procédé connu, c'est-à-dire en appliquant la polymérisation en solution, la polymérisation en suspension, la polymérisation en émulsion, la polymérisation en masse ou similaires.

Le poids moléculaire du copolymère PA ou du copolymère PB est compris dans la gamme de 300 à 200 000 et de préférence de 500 à 50 000. Si le poids moléculaire est inférieur à 300 ou supérieur à 200 000, il est impossible d'obtenir une composition de résine thermodurcissable ayant une excellente aptitude au durcissement et capable de fournir des produits durcis ayant une résistance thermique, une adhésivité et une stabilité dimensionnelle excellentes avec la composition de résine thermodurcissable qui constitue un des objectifs de l'invention.

En particulier, le poids moléculaire du copolymère PA qui contient de l'acrylonitrile comme composant essentiel, peut être compris dans la gamme de 500 à 50 000 et de préférence de 1 000 à 30 000. Si son poids moléculaire est inférieur à 500 ou supérieur à 50 000, il est impossible d'obtenir des produits durcis ayant une stabilité thermique, une adhésivité et une résistance à l'humidité excellentes, l'obtention d'un produit durci constituant un des objectifs de l'invention.

D'autre part, la résine époxyde qui est utile dans la composition de résine thermodurcissable de l'invention peut être une résine époxyde quelconque tant qu'elle contient au moins deux radicaux époxy par molécule. On peut citer comme exemples de résines époxydes, diverses résines époxydes telles que celles produites à partir di bisphénol A, d'un bisphénol halogéné, de la résorcine, du bisphénol F, du tétrahydroxyphénylméthane, d'une novolaque, de polyglycol, d'un triéther ou d'un dérivé polyoléfinique de la glycérine ; l'huile de soja

époxydée et les résines époxydes alicycliques.

La composition de résine thermodurcissable selon l'invention est préparée par combinaison du copolymère et de la résine époxyde précités. On peut les combi-
5 ner dans diverses proportions à la demande. Cependant, on utilise le copolymère en une quantité telle que le rapport numérique des radicaux hydroxyphénoliques du copolymère aux radicaux époxy de la résine époxyde (c'est-à-dire le rapport numérique des radicaux OH aux radicaux époxy)
10 soit compris entre 0,2 et 5 et de préférence entre 0,5 et 2. Si le rapport numérique des radicaux OH aux radicaux époxy est inférieur à 0,2 ou supérieur à 5, il est impossible d'obtenir des produits durcis ayant de bonnes propriétés de stabilité thermique, d'adhésivité et de stabilité dimensionnelle qui sont des caractéristiques de l'in-
15 vention.

Pour améliorer la stabilité au stockage de la composition de résine thermodurcissable selon l'invention, on peut également incorporer une substance acide comme
20 précédemment indiqué. Cette substance acide peut être un acide de Lewis ou un acide de Brönsted. Comme exemples d'acides de Lewis, on peut citer le chlorure d'aluminium, le pentachlorure d'antimoine, le trifluorure de bore, le complexe trifluorure de bore-éther éthylique, le trichlorure de bore, le chlorure ferrique, le bromure ferrique,
25 le chlorure stannique, le tétrachlorure de titane, le chlorure de zirconium, le chlorure de zinc, le chlorure de nickel, etc. Parmi les acides de Brönsted utiles dans la pratique de l'invention, figurent des acides minéraux
30 tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorosulfonique, l'acide fluorosulfonique, l'acide polyphosphorique, l'acide borique, l'acide fluorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide perchlorique, l'acide
35 sulfureux, l'acide thiosulfurique, l'acide sulfinique, l'acide phosphineux, l'acide phosphoneux, l'acide phospho-

reux, l'acide phosphinique, l'acide phosphonique, l'acide arsénique et similaires ; ainsi que des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide chloroacétique, l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide phtalique, l'acide maléique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique, etc. On peut incorporer une telle substance acide à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids pour 100 parties en poids du mélange du copolymère et de la résine époxyde. En choisissant une substance acide appropriée et une quantité appropriée dans la gamme ci-dessus, on peut modifier à la demande la vitesse de durcissement de la composition de résine thermodurcissable selon l'invention et améliorer de façon considérable sa stabilité au stockage.

De plus, la composition de résine thermodurcissable de l'invention peut contenir un aide de durcissement à la demande. Comme exemples d'aides de durcissement, on peut citer des amines tertiaires telles que la N,N-diméthylbenzylamine, la triéthylamine, la triéthanolamine et similaires ; des composés hétérocycliques azotés tels que la pyridine, la pipéridine, l'imidazole, etc ; des complexes d'acides de Lewis et d'amines, tels que BF_3 .pyridine, BF_3 .pipéridine, BF_3 .monoéthylamine et similaires ; et des sels d'acides carboxyliques et d'amines, tels que l'acétate de N,N-diméthylbenzylamine, l'acétate de pipéridine et similaires. On préfère utiliser un tel aide de durcissement à raison de 0,1 à 10 % du poids de la composition.

On peut remplacer une partie du copolymère de la composition de l'invention par un autre agent de durcissement des résines époxydes, par exemple une amine, un anhydride d'acide, le dicyandiamide ou un phénol de type

novolaque. Il est évidemment nécessaire d'ajuster l'équivalence chimique du groupe fonctionnel de l'agent de durcissement qui participe à la réaction de durcissement des radicaux époxy.

5 La composition de résine thermodurcissable selon l'invention peut être préparée de la façon suivante. On peut la préparer par mélange du copolymère et de la résine époxyde puis broyage. Sinon, on peut également préparer la composition de résine thermodurcissable de l'invention
10 sous forme d'un vernis pour l'application telle quelle au moyen d'un solvant du copolymère et de la résine époxyde, par exemple un ou plusieurs solvants choisis parmi les alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'alcool benzylique, le diacétone-alcool et similaires ;
15 les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la cyclohexanone, etc ; les éthers tels que le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le méthylcellosolve, l'éthylcellosolve et similaires ; les esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle
20 et similaires ; les solvants azotés tels que le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, etc ; les hydrocarbures tels que le benzène, le toluène, le xylène et similaires ; le diméthylsulfoxyde ; et des solvants semblables.

25 Des exemples d'emploi des compositions de résine thermodurcissable selon l'invention sont décrits ci-après.

 Pour produire des matières moulées, on peut mouler une composition pulvérulente dosée ou une composition pulvérulente dosée et partiellement durcie à des
30 températures de 80 à 250°C par moulage à la presse, moulage par transfert ou moulage par injection. On peut ajouter de la silice, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, de la farine de bois, de l'amiante, de la poudre de verre, des fibres de verre ou similaires comme charge.

35 Pour obtenir des produits stratifiés, on dissout la composition de l'invention dans un solvant pour

former un vernis. On imprègne ensuite du papier ou des fibres de verre du vernis. On provoque ensuite l'évaporation du solvant pour former des préimprégnés. On superpose plusieurs à plusieurs dizaines de ces préimprégnés
5 pour former un stratifié à 100-200°C sous une pression d'environ 20 à 100 bars. On peut soumettre le stratifié ainsi obtenu à un postdurcissement à 160-250°C pendant plusieurs heures s'il est nécessaire.

Pour utiliser la composition de l'invention
10 comme peinture, on revêt un substrat d'un vernis ou d'une préparation semblable de la composition selon l'invention puis on sèche par chauffage à 100-200°C. Sinon, on applique une composition dosée et broyée ou une composition partiellement durcie, à une tôle d'acier au moyen d'une
15 machine de revêtement électrostatique ou similaires puis on cuit à 100-200°C pour obtenir une pellicule de revêtement d'épaisseur uniforme.

La composition de l'invention peut également être utilisée comme adhésif en ajoutant éventuellement un
20 diluant réactif tel que l'éther phénylglycidyle et/ou une charge telle que la silice ou l'amiante à la composition de l'invention, en revêtant la matière à faire adhérer de la composition obtenue, en mettant la matière en contact avec la matière correspondante puis en les chauffant à 80-200°C pour durcir la composition et faire adhérer les matières.
25

La composition de l'invention et ses propriétés vont maintenant être décrites dans les exemples de préparation, exemples de composition, exemples comparatifs et
30 exemples d'essai suivants. Il convient cependant de noter que l'invention n'est pas limitée par les exemples suivants. Dans les exemples suivants, les parties, pourcentages et rapports sont exprimés en poids sauf indication contraire.

35 Exemple de préparation 1.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un ré-

frigorant, on introduit un mélange de 15 parties de p-isopropénylphénol (désigné ci-après par l'abréviation "PIPE"), 85 parties de styrène (désigné ci-après par l'abréviation "St"), 67 parties de méthyléthylcétone (appelée ci-après "MEC") et 4,8 parties d'azobisisobutyronitrile (désigné ci-après par l'abréviation "AIBN"). On fait réagir pendant 4 heures en chauffant et à reflux sous agitation. On rajoute ensuite 2,4 parties d'AIBN et on poursuit le chauffage et le reflux pendant encore 4 heures. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 51,0 %. On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant 2 heures à 200°C. On broie ensuite le résidu pour obtenir 83,0 parties de copolymère pulvérulent (1). Selon la chromatographie par perméation de gel (désignée ci-après par l'abréviation "CPG"), la moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère (1) est de 5 600 tandis que son indice d'hydroxyle selon la méthode d'acétylation est de 70 mg KOH/g.

20 Exemple de préparation 2.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 30 parties de PIPE, 70 parties de méthacrylate de méthyle (appelé ci-après "MAM"), 100 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On effectue une polymérisation pendant 4 heures en chauffant et en portant à reflux sous agitation. On rajoute ensuite 2,4 parties d'AIBN puis on chauffe et porte à reflux le mélange obtenu pendant 4 heures. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 43,0 %. On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie ensuite le résidu pour obtenir 84,5 parties d'un copolymère pulvérulent (2). L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 6 200. Son indice d'hydroxyle, déterminé par la méthode d'acétylation, est de 137 mg KOH/g.

Exemple de préparation 3.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 50 parties de PIPE, 50 parties d'acrylate de méthyle (désigné ci-après par l'abréviation "AM"), 233 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On laisse la polymérisation s'effectuer en chauffant et en portant à reflux sous agitation. Ensuite, on rajoute 2,4 parties d'AIBN puis on chauffe et porte le mélange obtenu à reflux pendant 4 heures. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 28,5 %. On sèche la solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 93,0 parties d'un copolymère pulvérulent (3). La moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère déterminée par CPG est de 9 400 tandis que son indice d'hydroxyle déterminé par la méthode d'acétylation est de 231 mg KOH/g.

Exemple de préparation 4.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 70 parties de PIPE, 30 parties d'AM, 233 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On polymérise pendant 4 heures en chauffant et en portant à reflux sous agitation. On rajoute 2,4 parties d'AIBN puis on chauffe et porte à reflux le mélange obtenu pendant 4 heures. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 27,9 %. On sèche la solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 91,5 parties d'un copolymère pulvérulent (4). L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 9 000. Son indice d'hydroxyle déterminé par la méthode d'acétylation est de 273 mg KOH/g.

Exemple de préparation 5.

On introduit 100 parties de cyclohexanone (appelée ci-après "CH") dans un ballon muni d'un agitateur et

d'un réfrigérant et on chauffe à reflux sous agitation. On ajoute à la CH goutte à goutte en 3 heures une solution constituée d'un mélange de 25 parties de PIPE, 33 parties d'acrylonitrile (désigné ci-après par l'abréviation "AN"),
5 42 parties de St, 50 parties de CH et 3,5 parties d'AIBN pour effectuer la polymérisation. On chauffe le mélange obtenu pendant une heure à reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 39,4 %. On sèche la solution ainsi obtenue sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C, puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir
10 94,0 parties d'un copolymère pulvérulent (5). La moyenne ondérale du poids moléculaire du copolymère déterminée par CPG est de 10 000. Son indice d'hydroxyle est de
15 99 mg KOH/g selon la méthode d'acétylation.

Exemple de préparation 6.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 30 parties de PIPE, 33 parties d'AN, 33 parties de St, 233 parties de MEC et
20 4,8 parties d'AIBN. On laisse polymériser pendant 4 heures en chauffant et en portant à reflux sous agitation. Ensuite, on rajoute 2,4 parties d'AIBN puis on chauffe et porte à reflux le mélange obtenu pendant 4 heures. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en ma-
25 tières sèches de 29,4 %. On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 95,5 parties d'un copolymère pulvérulent (6). L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne numérique
30 du poids moléculaire de 8 800. Son indice d'hydroxyle selon la méthode d'acétylation est de 117 mg KOH/g.

Exemple de préparation 7.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 40 parties de PIPE,
35 25 parties d'AN, 25 parties de St, 10 parties d'AM, 233 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On provoque la poly-

mérisation pendant 4 heures en chauffant et en portant à reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 28,6 %. On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 93,0 parties d'un copolymère pulvérulent (7). La moyenne pondérale du poids moléculaire de ce copolymère déterminée par CPG est de 8 200 tandis que son indice d'hydroxyle déterminé par la méthode d'acétylation est de 159 mg KOH/g.

Exemple de préparation 8.

On introduit 100 parties de méthylisobutylcétone (désignée ci-après par l'abréviation "MIBC") dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. On chauffe et on porte à reflux sous agitation puis on ajoute goutte à goutte en 3 heures une solution constituée d'un mélange de 50 parties de PIPE, 32 parties d'AN, 18 parties de St, 50 parties de MIBC et 6 parties d'AIBN, pour permettre la polymérisation. On chauffe le mélange obtenu pendant encore une heure à reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 37,5 %. On sèche la solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 93,0 parties d'un copolymère pulvérulent (8). Sa moyenne pondérale du poids moléculaire déterminée par CPG est de 8 300. Son indice d'hydroxyle déterminé selon la méthode d'acétylation est de 196 mg KOH/g.

Exemple de préparation 9.

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit un mélange de 60 parties de PIPE, 25 parties d'AN, 5 parties de St, 10 parties d'AM, 233 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On chauffe et porte à reflux en agitant pendant 4 heures pour polymériser. On obtient une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 28,3 %. On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant

encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 92,7 parties d'un copolymère pulvérulent (9). L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 8 900. Son indice d'hydroxyle déterminé par la méthode d'acétylation est de 240 mg KOH/g.

Exemple de préparation 10.

On introduit 100 parties de CH dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant puis on chauffe à reflux et on ajoute goutte à goutte en 3 heures, une solution constituée d'un mélange de 70 parties de PIPE, 30 parties d'AN, 50 parties de CH et 3,2 parties d'AIBN pour polymériser. On chauffe le mélange obtenu à reflux pendant encore une heure pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 38,3 %.

On sèche cette solution sous pression réduite pendant 2 heures à 170°C puis pendant encore 2 heures à 200°C. On broie le résidu pour obtenir 93,5 parties d'un copolymère pulvérulent (10). Selon l'analyse par CPG, la moyenne pondérale de son poids moléculaire est de 8 500. Son indice d'hydroxyle déterminé selon la méthode d'acétylation est de 273 mg KOH/g.

Exemple de préparation 11.

Dans un ballon, on introduit 1 partie de 2-vinylpyridine, 50 parties de PIPE, 30 parties de MAM, 20 parties d'AN, 200 parties de MEC et 3,6 parties d'AIBN. On polymérise à la température de reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 31 %. On sèche la solution ainsi obtenue pendant 4 heures sous vide à 170°C et on broie le résidu pour obtenir 93 parties d'un copolymère pulvérulent (11). La teneur en 2-vinylpyridine du copolymère déterminée par titrage non aqueux en solution dans le dioxanne avec la solution standard d'acide perchlorique est de 0,8 %. La moyenne pondérale du poids moléculaire déterminée par analyse par CPG est de 10 000.

Exemple de préparation 12.

Dans un ballon, on introduit 3 parties de N-(2-diéthylaminoéthyl)acrylamide, 50 parties de PIPE, 30 parties de MAM, 20 parties d'AN, 200 parties de MEC et 3,6 parties d'AIBN. On provoque une polymérisation à la température de reflux pendant 10 heures pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 31 %. On sèche cette solution sous vide à 170°C pendant 4 heures et on broie le résidu pour obtenir 92 parties d'un copolymère pulvérulent (12). La teneur en N-(2-diéthylaminoéthyl)acrylamide du copolymère, mesurée comme dans l'exemple de préparation 11, est de 2,6 %. L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 10 000.

Exemple de préparation 13.

Dans un ballon, on introduit 1,5 partie d'acrylate de N,N-diéthylaminoéthyle, 70 parties de PIPE, 30 parties d'AN, 200 parties de MEC et 4,8 parties d'AIBN. On polymérise à la température de reflux pendant 10 heures pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 32 %. On sèche cette solution sous vide à 170°C pendant 4 heures et on broie le résidu pour obtenir 97 parties de copolymère pulvérulent (13). L'analyse de la teneur en acrylate de diéthylaminoéthyle du copolymère selon la même méthode que dans l'exemple de préparation 11 indique une valeur de 1,4 %. La moyenne pondérale du poids moléculaire déterminée par CPG est de 8 000.

Exemple de préparation 14.

Dans un ballon, on introduit 0,5 partie de méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle, 30 parties de PIPE, 30 parties d'AN, 40 parties de St, 200 parties de MEC et 4,6 parties d'AIBN. On polymérise pendant 10 heures à la température de reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 33 %. On sèche cette solution sous vide à 170°C pendant 4 heures et on

broie le résidu pour obtenir 98 parties d'un copolymère pulvérulent (14). On détermine la teneur en méthacrylate de diméthylaminoéthyle du copolymère selon la même méthode que celle utilisée dans l'exemple de préparation 11. La
5 valeur est de 0,5 %. La moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère déterminée par CPG est de 5 000.

Exemple de préparation 15.

Dans un ballon, on introduit 1 partie de 3-vinyl-
pipéridine, 20 parties de PIPE, 50 parties d' α -méthylstyrène,
10 ne, 30 parties d'AN, 200 parties de MEC et 4,6 parties
d'AIBN. On laisse polymériser pendant 10 heures à la température de reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 32 %. On sèche cette solution sous vide à 170°C pendant 4 heures et on broie
15 le résidu pour obtenir 95 parties d'un copolymère pulvérulent (15). On détermine la teneur en 3-vinylpipéridine du copolymère selon la même méthode que celle utilisée dans l'exemple de préparation 11. La valeur est de 0,8 %. Selon l'analyse par CPG, la moyenne pondérale du poids moléculaire du copolymère est de 6 000.
20

Exemple de préparation 16.

Dans un ballon, on introduit 1 partie de p-isopropénylaniline, 50 parties de PIPE, 50 parties d'AM, 200 parties de MEC et 4,6 parties d'AIBN. On polymérise
25 pendant 10 heures à la température de reflux pour obtenir une solution de copolymère ayant une teneur en matières sèches de 29 %. On sèche la solution sous vide à 170°C pendant 4 heures et on broie le résidu pour obtenir 90 parties d'un copolymère pulvérulent (16). On détermine la
30 teneur en p-isopropénylaniline du copolymère selon la même méthode que dans l'exemple de préparation 11. La valeur est de 0,9 %. L'analyse par CPG indique que le copolymère a une moyenne pondérale du poids moléculaire de 4 500.

35 Exemple de composition 1.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout 80 parties

du copolymère pulvérulent (1) et 20 parties d'une résine époxyde de type bisphénol A ("EPICOAT 828", produit de Shell Chemical Co., Ltd. ; équivalent chimique des radicaux époxy : 190 ; désignée ci-après par l'abréviation "EPICOAT 828") pour former une solution uniforme. On sèche cette solution sous vide pendant 24 heures à la température ordinaire pour chasser la majeure partie de l'acétone et on obtient 101 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

10 Exemple de composition 2.

On dissout 68 parties du copolymère pulvérulent (2) et 32 parties de "EPICOAT 828" dans 100 parties d'acétone pour obtenir une solution homogène. On sèche ensuite cette solution sous vide à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 101 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 3.

On fond et mélange ensemble à 90°C 56 parties du copolymère pulvérulent (3) et 44 parties de "EPICOAT 828". On broie le mélange obtenu pour obtenir 95 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 4.

On fond et mélange ensemble à 90°C 52 parties du copolymère pulvérulent (4) et 48 parties de "EPICOAT 828". On broie le mélange obtenu pour obtenir 96 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 1.

On fond et mélange ensemble à 90°C 40 parties de poly-p-isopropénylphénol (moyenne pondérale du poids moléculaire : 2 500) et 60 parties de "EPICOAT 828". On broie le mélange obtenu pour obtenir 98 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 5.

35 Dans 400 parties d'acétone, on dissout pour former une solution homogène 282 parties du copolymère

pulvérulent (5), 100 parties de "EPICOAT 828" et 1 partie de complexe BF_3 .pipéridine comme aide de durcissement. On sèche la solution sous pression réduite pendant 24 heures à la température ordinaire pour chasser la majeure
5 partie de l'acétone et obtenir 385 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 6.

Dans 300 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène 235 parties du copolymère
10 pulvérulent (6) et 94 parties d'une résine époxyde de type novolaque ("EPICOAT 154", produit de Shell Chemical Co., Ltd. ; équivalent chimique des radicaux époxy : 178). On sèche la solution sous pression réduite pendant 24 heures à la température ordinaire pour chasser la majeure partie
15 de l'acétone et obtenir 335 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 7.

Dans 320 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 235 parties du copolymère
20 pulvérulent (6), 100 parties de "EPICOAT 828" et comme aide de durcissement 1 partie de complexe BF_3 .pipéridine. On sèche la solution sous pression réduite pendant 24 heures à la température ordinaire pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 340 parties d'une composition
25 tion de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 8.

Dans 170 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène 176 parties du copolymère
pulvérulent (7) et 100 parties de "EPICOAT 828". On sèche
30 la solution sous pression réduite pendant 24 heures à la température ordinaire pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 282 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 9.

35 Dans 190 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 95 parties du copolymère

- pulvérulent (8), 30 parties de "EPICOAT 828", 70 parties de YDB-340 (résine époxyde bromée produite par Tohto Chemical Co., Ltd. ; équivalent chimique des radicaux époxy : 355) et comme aide de durcissement 1 partie de complexe
- 5 BF_3 .pipéridine. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 204 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 10.

- 10 Dans 350 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 118 parties du copolymère pulvérulent (9) et 250 parties d'une résine époxyde de type bisphénol A ("EPICOAT 1001", produit de Shell Chemical Co., Ltd. ; équivalent chimique des radicaux époxy :
- 15 475 ; désignée ci-après par l'abréviation "EPICOAT 1001"). On sèche cette solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 380 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

20 Exemple de composition 11.

- Dans 180 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène, 100 parties du copolymère pulvérulent (10) et 100 parties de "EPICOAT 828". On sèche cette solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 205 parties d'une composition de
- 25 résine thermodurcissable.

Exemple de composition 12.

- Dans 180 parties d'acétone, on dissout sous
- 30 forme d'une solution uniforme, 100 parties du copolymère pulvérulent (10), 100 parties de "EPICOAT 828" et comme aide de durcissement 1 partie de complexe BF_3 .pipéridine. On sèche cette solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure
- 35 partie de l'acétone et obtenir 207 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 2.

Dans 45 parties d'acétone, on dissout 33 parties de 4,4-diaminodiphénylsulfone, 100 parties de "EPICOAT 828" et comme accélérateur de durcissement, le complexe
5 BF_3 .monoéthylamine pour obtenir une solution uniforme. On sèche ensuite cette solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 135 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

10 Exemple comparatif 3.

On fond et mélange ensemble à 90°C 4 parties de dicyandiamide, 100 parties de "EPICOAT 1001" et comme accélérateur de durcissement 0,2 partie de diméthylbenzylamine. On broie le mélange obtenu pour obtenir 103 parties
15 d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 4.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 55 parties d'une résine phénolique de type novolaque, # 1000 HS (résine phé-
20 lique produite par Mitsui Toatsu Chemicals Incorporated ; indice d'hydroxyle : 540 mg KOH/g ; désignée ci-après par l'abréviation "# 1000 HS") et 100 parties de "EPICOAT 828". On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la
25 majeure partie de l'acétone et obtenir 157 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 5.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 55 parties de "# 1000 HS",
30 100 parties de "EPICOAT 828" et comme accélérateur de durcissement 1 partie de complexe BF_3 .pipéridine. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 158 parties d'une composition de
35 résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 6.

On dissout dans 150 parties d'acétone pour former une solution homogène, 64 parties de poly-p-vinyl-phénol (produit de Maruzen Petroleum Co., Ltd. ; indice d'hydroxyle ; 467 mg KOH/g ; désigné ci-après par l'abréviation "PPVP") et 100 parties de "EPICOAT 828". On sèche ensuite la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 167 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 7.

Dans 150 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 64 parties de PPVP, 100 parties de "EPICOAT 828" et comme accélérateur de durcissement le complexe BF_3 -pipéridine. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 168 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 13.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 59 parties du copolymère pulvérulent (11) et 41 parties de "EPICOAT 828". On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 101 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 14.

On dissout 59 parties du copolymère pulvérulent (12) et 41 parties de "EPICOAT 828" dans 100 parties d'acétone pour former une solution uniforme que l'on sèche ensuite sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone. On obtient 100 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 15.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 50 parties du copolymère pulvérulent (13) et 50 parties de "EPICOAT 828". On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 100 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 16.

On fond et mélange ensemble à 60°C 70 parties du copolymère pulvérulent (14) et 30 parties de "EPICOAT 828". On broie le mélange dans un broyeur pour obtenir 96 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 17.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout, sous forme d'une solution uniforme, 78 parties du copolymère pulvérulent (15) et 22 parties de "EPICOAT 828". On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 101 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 18.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 59 parties du copolymère pulvérulent (16) et 41 parties de "EPICOAT 828". On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 102 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 8.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène, 35 parties d'une résine phénolique de type novolaque à usages multiples ayant un point de ramollissement compris dans la gamme de 92 à 98°C ("NOVOLAC 2000", produit de Mitsui Toatsu Chemicals Incorporated), 65 parties de "EPICOAT 828" et comme accélérateur

de durcissement 0,7 partie de N,N-diméthylbenzylamine. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 99 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 9.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 59 parties d'un polymère de p-isopropénylphénol ayant une moyenne pondérale du poids moléculaire de 10 000, 41 parties de "EPICOAT 828" et, comme accélérateur de durcissement, 0,5 partie de triéthanolamine. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 103 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 10.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 59 parties d'un copolymère pulvérulent ayant une moyenne pondérale du poids moléculaire de 4 500 et obtenu comme dans l'exemple de préparation 16, si ce n'est que l'on n'utilise pas 1 partie de p-isopropénylaniline comme monomère polymérisable, 41 parties de "EPICOAT 828" et, comme accélérateur de durcissement, 0,5 partie d'aniline. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 102 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple de composition 19.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 59 parties du copolymère pulvérulent (11), 41 parties de "EPICOAT 828" et 1 partie d'acide p-toluènesulfonique. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 102 parties d'une composition de résine thermo-

durcissable.

Exemple de composition 20.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène, 59 parties du copolymère pulvérulent (12), 41 parties de "EPICOAT 828" et 1,0 partie d'acide méthanesulfonique. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 103 parties d'une composition de résine thermodur-

5

10

cissable.

Exemple de composition 21.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme 50 parties du copolymère pulvérulent (13), 50 parties de "EPICOAT 828" et 0,6 partie du complexe trifluorure de bore-éther éthylique. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 101 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

15

20 Exemple de composition 22.

On fond et mélange ensemble à 90°C 70 parties du copolymère (14), 30 parties de "EPICOAT 828" et 0,3 partie de chlorure d'aluminium. On broie le mélange obtenu pour obtenir 96 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

25

Exemple de composition 23.

Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution homogène, 78 parties du copolymère (15), 22 parties de "EPICOAT 828" et 0,5 partie d'acide trichloroacétique. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et obtenir 102 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

30

Exemple de composition 24.

35 Dans 100 parties d'acétone, on dissout sous forme d'une solution uniforme, 59 parties du copolymère

pulvérulent (16), 41 parties de "EPICOAT 828" et 0,5 partie d'acide chlorosulfonique. On sèche la solution sous pression réduite à la température ordinaire pendant 24 heures pour chasser la majeure partie de l'acétone et
5 obtenir 102 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

Exemple comparatif 11.

On reprend strictement le mode opératoire de l'exemple de composition 24 si ce n'est que l'on supprime
10 l'acide chlorosulfonique pour obtenir 102 parties d'une composition de résine thermodurcissable.

On mesure les propriétés physiques suivantes des compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 1 à 24 et les exemples compa-
15 ratifs 1 à 11.

Mode de détermination des performances.

A) Temps de gélification :

Selon le mode opératoire décrit dans la norme JIS K6910, on place chaque composition sur une plaque
20 chauffée à 150 ou à 160°C et on mesure le temps nécessaire pour obtenir un caractère filant.

B) Odeur d'amine :

On place 10 g de chaque composition dans un tube à essai de 20 ml. On plonge le tube à essai avec la composition dans un bain à température constante de 100°C. On
25 recherche l'odeur d'amine au-dessus du tube à essai 30 minutes plus tard.

C) Résistance à la chaleur d'un stratifié à revêtement de cuivre vis-à-vis de la soudure chaude et
30 résistance au délaminage du revêtement de cuivre :

(1) Préparation de stratifiés à revêtement de cuivre :

On dissout 100 g de chaque composition dans 100 g de méthyléthylcétone pour former une solution uni-
35 forme. On trempe dans les solutions ci-dessus, c'est-à-dire les vernis, des tissus de verre "WE18K1048Z-2", produit de

- Nitto Boseki Co., Ltd. ; épaisseur : 0,18 mm). On retire de la solution les tissus de verre imprégnés de vernis et on les sèche à l'air pendant 10 minutes. On les sèche ensuite pendant 5 minutes dans un séchoir maintenu à
- 5 140°C pour obtenir des préimprégnés. On superpose une feuille des préimprégnés ainsi obtenus, on les intercale entre des pellicules de cuivre ayant une épaisseur de 35 μ m et on forme sous pression à la presse pendant 20 minutes à 160°C et sous 29,4 bars. Ensuite, on élève
- 10 respectivement la température à 170°C et la pression à 68,6 bars et on poursuit l'opération de chauffage et de pressage pendant 3 heures dans ces conditions. On obtient un stratifié à double revêtement de cuivre épais de 16 mm.
- 15 (2) Résistance à la soudure chaude :
Selon le mode opératoire décrit dans la norme JIS C6481, on laisse flotter chaque stratifié à revêtement de cuivre sur un bain de soudure chaude. On mesure la température maximale à laquelle le revêtement de cuivre ne
- 20 présente pas de gonflement ni de séparation.
- (3) Résistance au délaminage du revêtement de cuivre :
On utilise le mode opératoire décrit dans la norme JIS C6481.
- 25 (4) Force d'adhérence entre les strates de tissu de verre :
On plonge chaque stratifié obtenu en C)-(1) pendant 30 minutes dans une solution aqueuse à 40 % de chlorure ferrique maintenue à 20-40°C pour provoquer un traitement d'attaque chimique éliminant les revêtements de
- 30 cuivre. Ensuite, on découpe le stratifié en bandes larges chacune de 1 cm. On brûle chaque bande à une extrémité pour éliminer le composant résineux. On délamine sur une longueur appropriée les tissus de verre que l'on a ainsi
- 35 fait apparaître à une extrémité de la bande et on mesure la force d'adhérence entre les tissus de verre au moyen

d'une machine d'essai de résistance à la traction en appliquant une force de délaminage à 50 mm/min dans une direction perpendiculaire au stratifié.

5 (5) Stabilité thermique du stratifié (perte de poids par chauffage) :

Pour étudier la stabilité thermique de chaque stratifié, on soumet ces revêtements de cuivre à un traitement d'attaque chimique comme en C)-(4). On traite ensuite le stratifié à chaud pendant une période déterminée
10 dans un séchoir à circulation d'air chaud maintenu à 250°C. On détermine la perte de poids due au chauffage.

D) Taux de retrait au moulage :

(1) Préparation de la poudre à mouler :

On ajoute 200 g de poudre de silice et 1 g de
15 stéarate de magnésium à 100 g de chaque composition. On fond le mélange obtenu et on le malaxe pendant 4 minutes avec des cylindres chauffés à 100°C.

On broie le mélange ainsi malaxé avec un broyeur pour obtenir une poudre à mouler dont les particules passent au tamis de 0,85 mm d'ouverture de maille.
20

(2) Taux de retrait au moulage :

On utilise la poudre à mouler ci-dessus. On détermine chaque taux de retrait au moulage selon le mode opératoire décrit dans la norme JIS K6911.

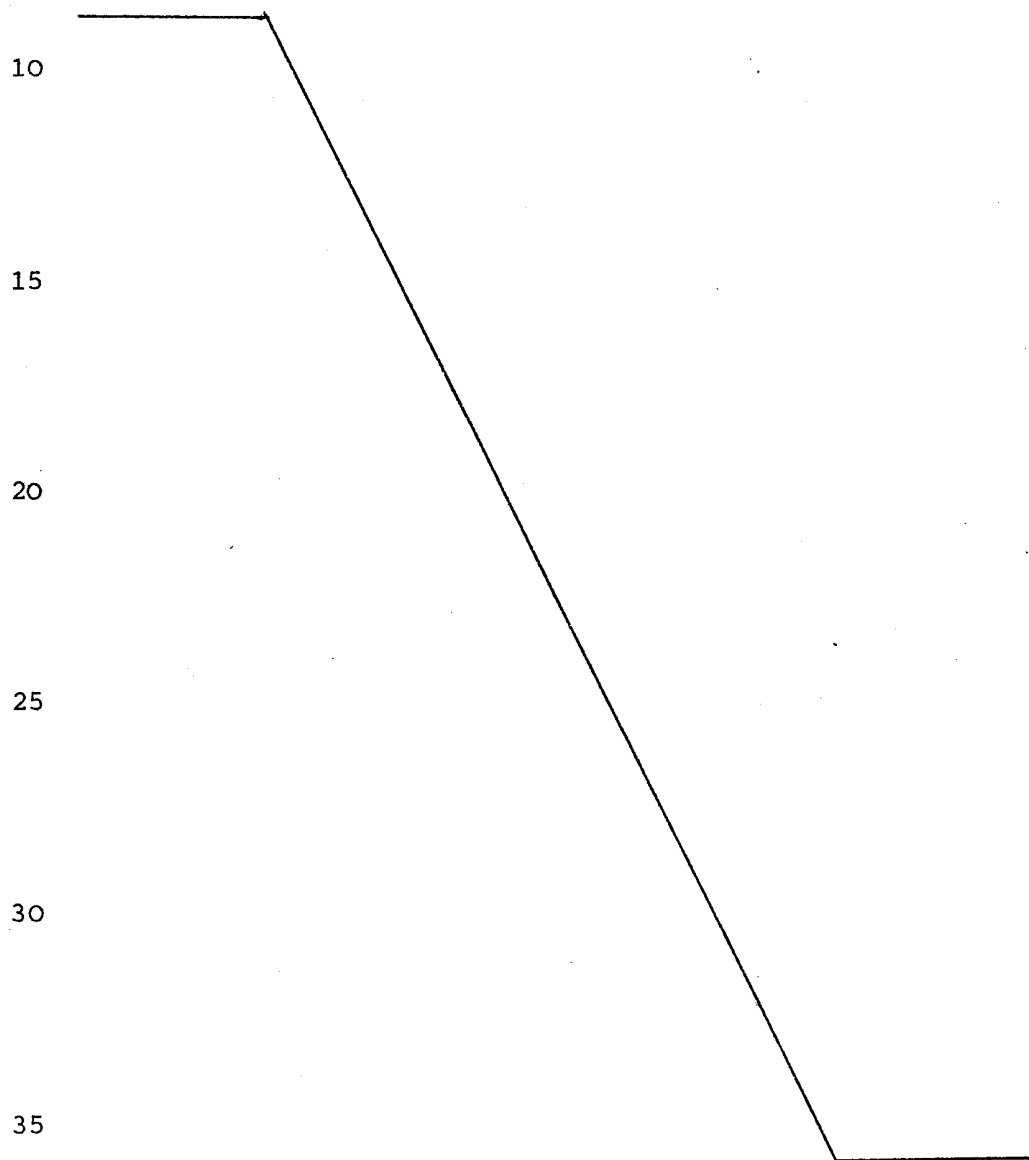
25 E) Température de début de décomposition thermique :

On chauffe chaque composition et la durcit pendant 5 heures dans un séchoir maintenu à 170°C. On soumet le produit ainsi chauffé à une analyse thermogravimétrique
30 avec une thermobalance T-B108 (fabriquée par Shimazu Seisakusho K.K.) dans une atmosphère d'air avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pour déterminer la température de début de décomposition thermique (température de perte de poids de 5 %).

35 F) Stabilité au stockage du vernis :

On dissout chacune des compositions ci-dessus

dans de la méthyléthylcétone pour former un vernis ayant une teneur en matières sèches de 50 %. On laisse les solutions reposer pendant 3 mois et on mesure leur viscosité pour déterminer si un accroissement de la viscosité s'est produit ou non. Les résultats des essais figurent dans le tableau 6 où chaque cercle indique l'absence d'accroissement de viscosité et chaque crois indique un accroissement de la viscosité.



Essai 1

On soumet les compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 1 à 4 et l'exemple comparatif 1 à des essais des performances selon les modes d'essai A) et C). Les résultats figurent dans le tableau 1.

Tableau 1

	Temps de gélification (s. à 160°C)	Résistance au délami- nage du revêtement de cuivre (daN/cm)
Exemple de composition 1	758	1,84
Exemple de composition 2	535	1,90
Exemple de composition 3	394	2,12
Exemple de composition 4	288	2,03
Exemple comparatif 1	I 345	1,23

Essai 2

On soumet la solution des compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 5 à 12 et les exemples comparatifs 4 à 7 à un séchage sous pression réduite pour chasser la majeure partie du solvant. On mesure le temps de gélification du résidu sur une plaque chaude à 160°C selon le mode d'essai A). Les résultats figurent dans le tableau 2.

Tableau 2

Exemple de composition No.	5	6	7	8	9	10	11	12
Temps de gélification: (s. à 160°C)	552	225	386	225	367	348	154	185
Exemples comparatifs N°	4	5	6	7				
Temps de gélification: (s. à 160°C)	> 1800	812	1254	607				

Essai 3

On détermine la perte de poids par chauffage selon le mode d'essai C)-(5) pour chacune des compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 5, 7, 8, 10 et 12 ainsi que dans les exemples comparatifs 2 et 3. Les résultats des essais figurent dans le tableau 3.

Le tableau montre la bonne stabilité thermique du produit durci obtenu à partir de chacune des compositions selon l'invention.

TABLEAU 3

		:Perte de poids (%) à chaud (250°C)				
		: 100 h : 200 h : 400 h : 600 h : 800 h				
ex em ple de com po si tion	N° 5	2,30	3,00	3,82	4,70	5,60
	N° 7	2,12	2,75	3,46	4,18	5,00
	N° 8	2,03	2,65	3,38	4,20	5,13
	N°10	1,94	2,70	3,48	4,23	5,08
	N°12	1,74	2,49	3,35	4,12	5,06
ex em ple com pa ra tif	N° 2	2,04	4,07	6,97	10,93	15,13
	N° 3	2,59	3,74	4,86	6,00	7,32

Nota : ◐ Exemple de composition

◐ ◐ Exemple comparatif

Essai 4

Avec les compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 5 à 12 ainsi que dans les exemples comparatifs 6 et 7, on prépare des stratifiés à double revêtement de cuivre selon la méthode d'essai C)-(1). On soumet également à un traitement de postdurcissement à 200° pendant 3 heures dans

un séchoir à circulation d'air le stratifié obtenu à partir de la composition de résine thermodurcissable de l'exemple comparatif 6. Pour étudier l'adhésivité de chacun des stratifiés, on mesure la résistance au délaminage de leur revêtement de cuivre et la force d'adhésion entre les strates de tissu de verre respectivement selon les modes d'essai C)-(3) et C)-(4).

Les résultats des essais figurent dans le tableau 4.

Tableau 4

	Résistance au délaminage de revêtement de cuivre (daN / cm)	Force d'adhérence entre les strates (daN / cm)
Exemple de composition 5	2,01	0,98 [⊕]
Exemple de composition 6	2,03	0,98 [⊕]
Exemple de composition 7	2,09	0,98 [⊕]
Exemple de composition 8	2,05	0,98 [⊕]
Exemple de composition 9	2,06	0,98 [⊕]
Exemple de composition 10	2,02	0,98 [⊕]
Exemple de composition 11	1,91	0,78
Exemple de composition 12	1,94	0,78
Exemple comparatif 6	1,12	0,31
Exemple comparatif 7	1,58	0,44

Nota : [⊕] Les tissus de verre se rompent car la force d'adhérence entre les strates est extrêmement élevée.

Essai 5

On détermine diverses performances des compositions de résine thermodurcissable obtenues dans les exemples de composition 13 à 24 et les exemples comparatifs 8 à 11. Les résultats des essais figurent dans les tableaux 5 et 6.

TABLEAU 5

	: Exemples de composition :										: Exemples comparatifs :		
	n° 13	n° 14	n° 15	n° 16	n° 17	n° 18	n° 8	n° 10					
Temps de gélification (s. à 150°C)	300	210	120	200	210	290	150	320					
Odeur d'amine	néant	néant	néant	néant	néant	néant	perçue	perçue					
Résistance à la : 20 s. soudure chaude :	370	370	390	380	380	370	340	360					
(°C) : 180 s.	330	330	350	340	340	330	310	330					
Résistance au délaminage du revêtement de cuivre (dan/cm)	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,76	1,08	1,37					
Taux de retrait au moulage (%)	0,39	0,40	0,40	0,38	0,35	0,46	0,85	0,50					
Température de début de décomposition thermique (°C) (Température de perte de poids de 5%)	360	360	385	370	370	360	330	350					

TABLEAU 6

	Exemple de composition										Exemple comparatif
	N° 19	N° 20	N° 21	N° 22	N° 23	N° 24	N° 9	N° 11			
Temps de gélification (s. à 150°C)	420	360	300	420	420	300	420	180			
Odeur d'amine	néant	néant	néant	néant	néant	néant	néant	perçue			
Stabilité au stockage du verniss	○	○	○	○	○	○	○	×			×
Résistance à la : 20 s.	370	370	390	380	380	370	320	370			
soudure chaude : (°C)	330	330	350	340	340	330	290	330			
Résistance au délaminage du revêtement de cuivre (daN/cm)	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,76	1,18	1,76			
Taux de retrait au moulage (%)	0,39	0,40	0,40	0,38	0,35	0,46	0,64	0,46			
Température de début de décomposition thermique (°C) (température de perte de poids de 5%)	360	360	385	370	370	360	305	360			

REVENDICATIONS

1. Composition de résine thermodurcissable caractérisée en ce qu'elle comprend un copolymère d'un isopropénylphénol et d'au moins un monomère polymérisable
5 et une résine époxyde.
2. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polymérisable contient un ou plusieurs radicaux basiques.
3. Composition de résine thermodurcissable selon
10 la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polymérisable est choisi parmi les styrènes, les esters acryliques, les esters méthacryliques, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le fumaronitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'acrylamide,
15 l'isoprène, le butadiène et le dicyclopentadiène.
4. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le monomère polymérisable est l'acrylonitrile.
5. Composition de résine thermodurcissable selon
20 la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus une substance acide.
6. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'isopropénylphénol est le para-isopropénylphénol.
- 25 7. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 2, caractérisée en ce que le monomère polymérisable à radical basique est choisi parmi le groupe constitué par les acrylates de N-alcoylaminoalcoyle et les méthacrylates de N-alcoylaminoalcoyle.
- 30 8. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 2, caractérisée en ce que le monomère polymérisable à radical basique est choisi parmi les amines contenant un radical isopropényle, les N-vinylalcoylamines, les N-vinylarylamines, les composés N-vinyl hétérocycliques, les N-alcoylaminoalcoylacrylamides et les N-alcoylaminoalcoylméthacrylamides.
35

9. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère contient 0,01 à 20 % en poids du monomère polymérisable et 5 à 90 % en poids de l'isopropénylphénol.

5 10. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère contient 0,1 à 10 % en poids du monomère polymérisable et 10 à 80 % en poids de l'isopropénylphénol.

10 11. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère contient 10 à 95 % en poids du monomère polymérisable et 5 à 90 % en poids de l'isopropénylphénol.

15 12. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 4, caractérisée en ce que le copolymère contient 20 à 40 % en poids d'acrylonitrile et 20 à 80 % en poids de l'isopropénylphénol.

20 13. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le poids moléculaire du copolymère est compris dans la gamme de 300 à 200 000.

 14. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 12, caractérisée en ce que le poids moléculaire du copolymère est compris dans la gamme de 500 à 50 000.

25 15. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport numérique des radicaux hydroxyphénoliques du copolymère aux radicaux époxy de la résine époxyde est compris dans la gamme de 0,5 à 2.

30 16. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 5, caractérisée en ce que la substance acide est un acide de Lewis ou un acide de Brönsted.

35 17. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 5, caractérisée en ce que la substance acide est présente à raison de 0,01 à 10 parties en poids pour 100 parties du mélange de la résine époxyde et du

copolymère.

18. Composition de résine thermodurcissable selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un complexe BF_3 .amine à raison de 0,01 à 10 % en poids par rapport à la composition.
- 5