



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

646 446

⑲ Numéro de la demande: 8832/80

⑲ Titulaire(s):
Nippon Oil and Fats Co., Ltd.,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

⑳ Date de dépôt: 28.11.1980

㉑ Priorité(s): 30.11.1979 JP 54-155036

⑳ Inventeur(s):
Nakayama, Masaharu, Nagoya-shi/Aichi-ken (JP)
Matsushima, Masaru, Chita-gun/Aichi-ken (JP)
Banno, Shigeki, Chita-gun/Aichi-ken (JP)
Kanazawa, Nobuo, Chita-gun/Aichi-ken (JP)

㉒ Brevet délivré le: 30.11.1984

㉓ Fascicule du brevet
publié le: 30.11.1984

㉓ Mandataire:
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

⑤④ **Procédé de préparation d'une composition de résine polyester insaturée à faible retrait.**

⑤⑦ Une composition de résine insaturée à faible retrait est préparée en mélangeant une résine insaturée avec un copolymère séquencé obtenu en utilisant un peroxyde polymère. Cette composition présente une stabilité de dispersion, au cours de durées prolongées de stockage, non rencontrée dans les compositions usuelles.

Les produits de moulage durcis obtenus à partir de cette composition subissent seulement un faible retrait volumique et leur surface présente un aspect brillant et uni même si ces produits sont utilisés après un stockage de longue durée.

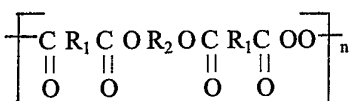
REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de résine polyester insaturée à faible retrait, caractérisée en ce qu'on mélange

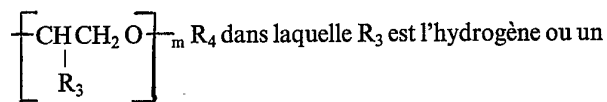
- (a) 20 à 70% en poids d'une résine polyester insaturée,
 (b) 20 à 70% en poids d'un monomère polymérisable, et
 (c) 1 à 20% en poids d'un mélange à base de copolymère séquencé qui est préparé en polymérisant:

i) 10 à 90 parties en poids d'un monomère ou d'un mélange de monomères comprenant 70 à 100% en poids d'acétate de vinyle et 30 à 0% d'un monomère copolymérisable avec l'acétate de vinyle, désigné par l'expression monomère du groupe i), ou

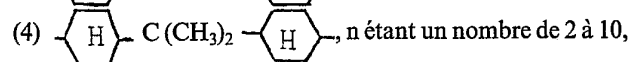
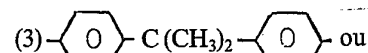
ii) 90 à 10 parties en poids d'un monomère ou d'un mélange de monomères comprenant 0 à 100% en poids d'un monomère du type du styrène et 100 à 0% en poids d'un acrylate et/ou méthacrylate, désigné par l'expression monomère du groupe ii), en utilisant comme initiateur de polymérisation un peroxyde polymère de formule générale



dans laquelle R₁ est un groupe alcoylène ou un groupe alcoylène substitué comportant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe cycloalcoylène ou un groupe cycloalcoylène substitué ou un groupe phénylène ou un groupe phénylène substitué comportant 3 à 15 atomes de carbone, R₂ est (1) un groupe alcoylène ou alcoylène substitué comportant 2 à 10 atomes de carbone, (2) un groupe de formule



radical méthyle, R₄ est un groupe alcoylène ou alcoylène substitué comportant 2 à 10 atomes de carbone et m est un nombre entier de 1 à 13,



de façon à obtenir un mélange à base de copolymère dont la molécule comporte des liaisons peroxy, et en copolymérisant ensuite ce mélange avec un monomère ou un mélange de monomères qui est soit le monomère du groupe i), soit le monomère du groupe ii) et qui n'est pas utilisé dans la première polymérisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour obtenir le mélange précité à base de copolymère, on utilise 0,1 à 10 parties en poids de peroxyde polymère pour 100 parties du monomère ou mélange de monomères et on effectue la polymérisation à 40-90 °C pendant une durée de 2 à 15 heures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'on ajoute un ou plusieurs additifs choisis parmi les charges, les pigments, les agents épaississants, les agents de renforcement fibreux, les agents de durcissement et les agents de démoulage.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de résine polyester insaturée à faible retrait, qui présente une excellente stabilité de dispersion lors du stockage et qui comprend une résine polyester insaturée et un copolymère séquencé.

Les compositions de moulage en feuilles produites en mélangeant des résines polyester insaturées avec une charge, un pigment, un agent épaississant, un agent de renforcement fibreux, un agent de durcissement, un stabilisant, un agent de démoulage, des composés de moulage en vrac et analogues sont utilisées en quantités de plus en plus grandes en tant que substances industrielles nouvelles dans le domaine du moulage mécanique qui répond aux critères de diminution du coût de la main d'œuvre et d'amélioration de la productivité et de la protection de l'environnement, en ce qui concerne les industries des matières plastiques renforcées.

Par ailleurs, des tentatives ont été effectuées pour diminuer le retrait des résines polyester insaturées lors du durcissement en mélangeant lesdites résines insaturées avec des résines thermoplastiques comme le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle et analogues, qui constituent des agents à faible retrait. L'utilisation des compositions de résine polyester insaturée à faible retrait ainsi obtenues, en tant que substances industrielles, dans le domaine du moulage mécanique, doit fortement contribuer à améliorer, à un degré élevé, cette catégorie de substances de moulage, étant donné que l'aspect et la précision dimensionnelle des produits moulés résultants peuvent être considérablement améliorés.

Une composition de résine usuelle à faible retrait, préparée en mélangeant des agents à faible retrait avec les résines polyester insaturées, en même temps que la charge, le pigment, l'agent épaississant, l'agent de renforcement fibreux, l'agent de durcissement, le stabilisant, l'agent de démoulage et analogues doit conférer un excellent aspect brillant et uni à la surface des produits moulés durcis lorsqu'ils sont obtenus aussitôt après l'opération de mélange.

Cependant, la composition de résine usuelle à faible retrait présente des inconvénients qui consistent en ce que l'agent à faible retrait qui est présent à l'état dispersé dans ladite composition quitte progressivement cet état au cours du stockage, ce qui entraîne l'altération de la stabilité de la dispersion en raison de la migration des monomères polymérisables dissous dans l'agent à faible retrait, et en ce que la composition perd son aptitude à donner un tel excellent aspect brillant et uni à la surface des produits moulés durcis.

On a proposé un procédé pour améliorer la stabilité de la dispersion d'une telle composition de résine polyester insaturée à faible retrait, par exemple comme décrit dans le brevet japonais mis à l'inspection du public No. SHO 52-21 092 (1977), dans lequel une composition à base de copolymère greffé présentant une fine structure de gel, est mélangée, en tant qu'agent à faible retrait avec la résine de polyester insaturée pour améliorer la stabilité de la dispersion au stockage. La composition à base de copolymère greffé présentant la fine structure de gel est préparée par copolymérisation-greffage d'une émulsion d'une substance, formant gomme, avec un monomère du type du styrène et un monomère de type vinylique qui est copolymérisable avec une petite quantité d'ester de l'acide méthacrylique et/ou de l'acide acrylique.

Il est certain que la composition à base de copolymère greffé comportant la fine structure de gel obtenue par le procédé précité présente une excellente stabilité de dispersion lorsqu'elle est mélangée avec la résine polyester insaturée, par comparaison aux agents usuels à faible retrait tels que le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle. Cependant, la stabilité de la dispersion de la composition n'est pas suffisante puisque cette dernière contient une faible quantité de copolymère greffé et une quantité plutôt élevée d'homopolymères des monomères précités en raison de la faible efficacité de la copolymérisation-greffage.

L'invention a pour but de fournir une composition de résine polyester insaturée à faible retrait et présentant une excellente stabilité de dispersion.

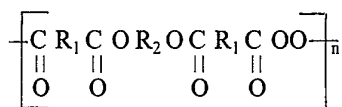
Un autre but de l'invention consiste à pouvoir disposer d'une composition de résine polyester insaturée qui présente un faible retrait volumique par durcissement, même après une période prolongée de stockage, et qui peut conduire à des produits moulés durcis présentant une surface ayant un excellent aspect uni et brillant.

Une telle composition de résine polyester insaturée est obtenue par le procédé selon l'invention qui est caractérisé en ce qu'on mélange

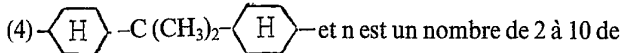
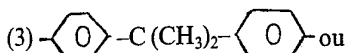
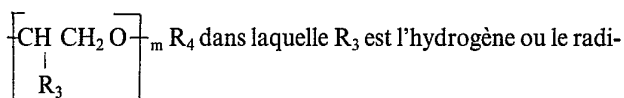
- (a) 20 à 70% en poids d'un polyester insaturé (tous les pourcentages donnés ci-après sont exprimés en poids);
- (b) 20 à 70% d'un monomère polymérisable; et
- (c) 1 à 20% d'un mélange à base de copolymère séquencé qui est préparé en polymérisant:

i) 10 à 90 parties en poids d'un monomère ou mélange de monomères constitué de 70 à 100% en poids d'acétate de vinyle et de 30 à 0% en poids d'un monomère copolymérisable avec l'acétate de vinyle, désigné ci-après par l'expression monomère du groupe i), ou

ii) 90 à 10 parties d'un monomère ou d'un mélange de monomères constitué de 0 à 100% d'un monomère du type du styrène et de 100 à 0% d'un acrylate et/ou d'un méthacrylate, désigné ci-après par l'expression monomère du groupe ii), en utilisant comme initiateur de polymérisation un peroxyde polymère de formule générale



dans laquelle R₁ est un groupe alcoylène ou un groupe alcoylène substitué comportant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe cycloalcoylène ou un groupe cycloalcoylène substitué, ou un groupe phénylène ou un groupe phénylène substitué comportant 3 à 15 atomes de carbone, R₂ est (1) un groupe alcoylène ou un groupe alcoylène substitué comportant 2 à 10 atomes de carbone, un groupe de formule



façon à obtenir un mélange à base de copolymère dont la molécule comporte des liaisons peroxy, et en copolymérisant ledit mélange avec un monomère ou un mélange de monomères qui est soit le monomère du groupe i) soit le monomère du groupe ii) qui est utilisé dans la première polymérisation.

La résine polymère insaturée utilisée dans le procédé de l'invention pour être produite à partir d'un diacide alpha, bêta-insaturé, d'un diacide saturé et de glycols. Parmi les composés diacides alpha, bêta-insaturés utilisables, on peut citer l'anhydride de l'acide maléique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide mésoaconique, l'acide tétraconique, l'acide itaconique, les acides maléiques chlorés, les esters alkyliques

des acides précités ou analogues. Parmi les composés diacides saturés utilisables, on peut mentionner l'anhydride de l'acide phtalique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide tétrahydrophthalique, les anhydrides phtaliques halogénés, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide sébacique, les esters alkyliques de ces acides ou analogues. Les glycols utilisables sont par exemple l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le propylène-glycol, le dipropylène-glycol, le butylène-glycol, le néopentyl-glycol, l'hexylène-glycol, le bisphénol A hydrogéné, le 2,2'-di (4-hydroxypropoxyphényl)propane, le 2,2-di (4-hydroxyéthoxyphényl)propane, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et analogues.

Le monomère polymérisable utilisé dans le procédé de l'invention est par exemple un monomère du type du styrène comme le styrène, le vinyltoluène, l'alpha-méthylstyrène, le t-butylstyrène et les chlorostyrènes, le phtalate de diallyle, l'acétate de vinyle, les esters de l'acide acrylique et les esters de l'acide méthacrylique. Parmi ces monomères, les monomères du type du styrène sont tout particulièrement préférés.

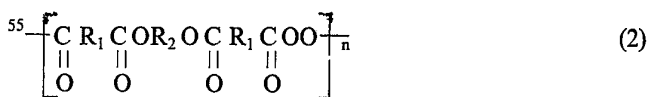
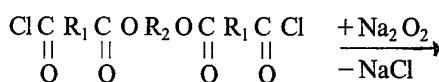
Le monomère copolymérisable avec l'acétate de vinyle, qui est utilisé pour la production du copolymère séquencé, peut être choisi parmi l'éthylène, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les esters vinyliques et les esters allyliques.

Le mélange à base de copolymère séquencé utilisé dans le procédé de l'invention peut être facilement préparé par une polymérisation selon un procédé connu, par exemple par un procédé usuel de copolymérisation en blocs, de polymérisation en suspension ou de polymérisation en émulsion, en utilisant le peroxyde polymère de formule (1) en tant qu'initiateur de polymérisation. Dans ce cas, le copolymère dont la molécule contient des liaisons peroxy et qui est produit dans la première réaction de polymérisation peut être soit séparé en tant que produit intermédiaire pour constituer la substance de départ pour la copolymérisation en blocs subséquente, soit copolymérisé ensuite en blocs sans être séparé du système réactionnel.

La quantité de peroxyde polymère à utiliser est de 0,1 à 10 parties pour 100 parties du monomère ou du mélange de monomères décrit dans les paragraphes i) ou ii) précités.

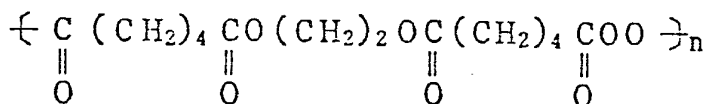
La température de polymérisation préférée est de 40 à 90 °C pour une durée de polymérisation de 2 à 15 heures.

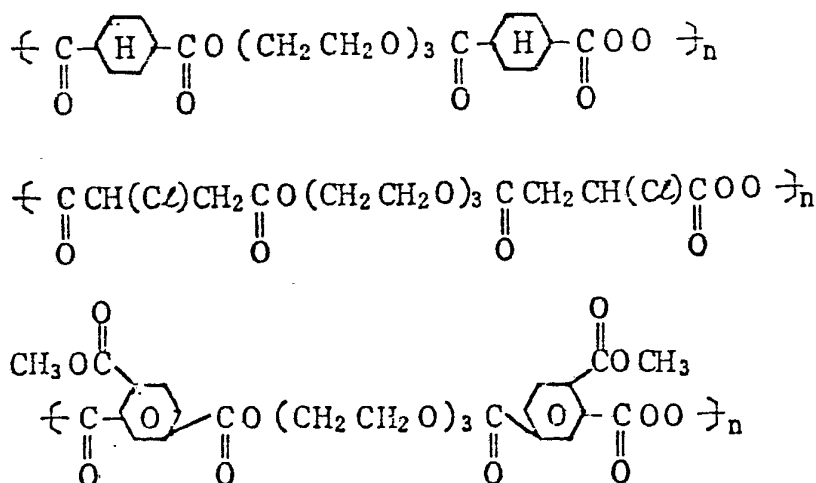
Le peroxyde polymère utilisé pour la production de la composition à base de copolymère séquencé selon le procédé de l'invention peut être facilement préparé en faisant réagir un chlorure de diacide dont la molécule contient des liaisons ester avec du peroxyde de sodium selon un processus connu de production des peroxydes de diacyle, conformément à l'équation réactionnelle suivante (2):



où R₁ et R₂ ont la même signification que dans la formule générale (1).

Comme exemples caractéristiques de peroxydes polymères de formule générale (1), on peut citer les suivants, à titre illustratif:





(n = 2-20)

Conformément à l'invention, il est préférable d'associer le mélange à base de copolymère séquencé à la résine polyester insaturée en une quantité de 1 à 20%. L'utilisation de moins de 1% dudit mélange ne permet pas d'obtenir l'effet recherché de suppression du retrait. En utilisant plus de 20% dudit mélange, une diminution de la résistance mécanique du produit durci peut apparaître.

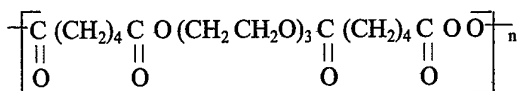
La composition préparée en mélangeant la composition à base de copolymère séquencé de l'invention avec la résine polyester insaturée présente une excellente stabilité de dispersion puisque la composition à base de copolymère séquencé de l'invention correspond à une efficacité élevée de la formation des blocs ou séquences et contient de plus faibles quantités de polymères autres que le copolymère séquencé. Elle présente un plus faible retrait volumique, lors du durcissement, même après un stockage prolongé, et elle donne un produit moulé durci dont la surface est d'un très bel aspect uni et brillant de telle sorte que le pigment appliqué sur ladite surface n'est pas sujet à une ségrégation de couleur.

La composition de résine polyester insaturée de l'invention est utilisée dans un processus de moulage, après mélange, en fonction des besoins, avec des additifs convenablement choisis comprenant un agent de durcissement, une charge, un pigment, un agent épaississant, un agent de renforcement fibreux, un stabilisant, un agent de démoulage, un agent de retardement de la polymérisation et analogues, lesquels sont utilisés dans les résines polyester insaturées usuelles.

On donne ci-après, à titre non limitatif, une description détaillée de l'invention à l'aide d'exemples, d'exemples de référence et d'exemples de comparaison. Dans chaque exemple, les parties et les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

Exemple référence No. 1

Production du composé



Dans un récipient de réaction en verre muni d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 183 parties de chlorure adipique et 75 parties de triéthylène-glycol. On fait réagir le contenu du récipient de réaction, sous agitation, dans un intervalle de température réactionnelle de 20 à 30 °C, en maintenant une pression de 5,3 KPa à 6,6 KPa pendant 60 minutes, ce qui donne 220 parties d'un liquide visqueux incolore constitué par le triéthylène-glycol-bis (chlorure d'adipoyle).

20 Dans un second récipient réactionnel en verre, muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un entonnoir d'alimentation, on introduit une solution aqueuse de peroxyde de sodium qui a été préparée en faisant réagir 30 parties d'une solution aqueuse à 50% de peroxyde d'hydrogène avec 832 parties

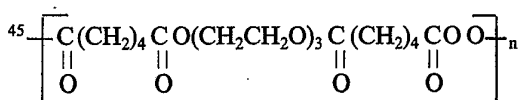
25 d'une solution aqueuse à 5% d'hydroxyde de sodium.

On introduit ensuite dans le second récipient de réaction, par l'entonnoir d'alimentation, en maintenant la température de réaction dans l'intervalle de 0 à 5 °C, sous agitation, 176 parties de triéthylène-glycol-bis (chlorure d'adipoyle).

Lorsque cette addition est terminée, on poursuit l'agitation pendant 30 minutes dans l'intervalle de température de 0 à 5 °C pour rendre la réaction complète. Le précipité résultant est séparé par filtration, puis lavé deux fois à l'eau et séché sous pression réduite, ce qui donne 140 parties d'un solide blanc. Ce solide blanc est dissous dans 360 parties de chloroforme et la solution résultante est versée dans 1600 parties de méthanol pour purification par recristallisation.

Après séparation par filtration et séchage sous vide, on

40 obtient 108 parties d'un solide blanc. Ce solide blanc présente les caractéristiques mentionnées ci-après, ce qui confirme qu'il s'agit du peroxyde polymère de formule



La masse moléculaire est déterminée par CPV par le procédé de l'équilibre des pressions gazeuses à l'aide d'un appareil de mesure de la masse moléculaire, modèle 115, fabriqué par Hitachi Ltd).

55	Pureté mesurée par titration à l'iode	99,7%
	Température de décomposition	90 °C
	Masse moléculaire	2140 (n = 5,3)

Spectre d'absorption infrarouge:

1725 cm⁻¹ (liaison C=O des groupes ester)
1780 cm⁻¹ (liaison C=O des groupes diacycle)
875 cm⁻¹ (liaison O-O)

Spectre de résonance magnétique nucléaire

T: 8,24 ppm (8H, CH₂ CH₂ C O CH₂)

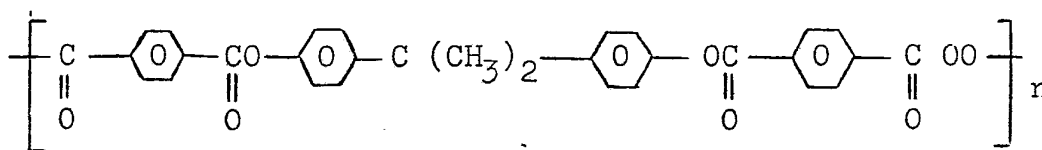
T: 7,56 ppm (8H, CH₂ CH₂ C O CH₂)

T: 6,28 ppm (8H, CH₂ CH₂ O CH₂)

T: 5,72 ppm (4H, CH₂ C O CH₂ CH₂)

Exemple de référence No. 2

Production du composé



Dans un récipient de réaction en verre muni d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 183 parties de chlorure isophtalique, 103 parties de 2,2-di(4-hydroxyphényl) propane et 675 parties de toluène. On fait réagir le contenu du récipient de réaction, sous agitation, dans un intervalle de température réactionnelle de 70 à 75 °C, pendant 2 heures, ce qui donne 909 parties d'une solution incolore, dans le toluène, de 2,2'-di(4-hydroxyphényl) propane-bis (chlorure d'isophtaloyle).

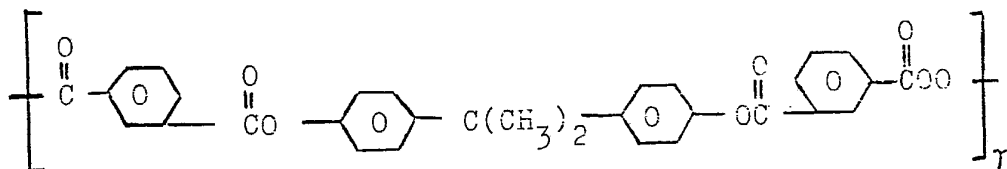
Le produit résultant contient 27,5% du chlorure d'acide.

Ce produit est traité et purifié selon les processus décrits dans l'exemple de référence No. 1, ce qui donne 371 parties

d'un solide blanc qui présente les caractéristiques mentionnées ci-après.

Pureté mesurée par titration à l'iode	97,5%
Température de décomposition	120 °C
Masse moléculaire	1829 (n = 3,5)
Spectre d'absorption infrarouge:	
1725 cm ⁻¹ (liaison C=O des groupes ester)	
1770 cm ⁻¹ et 790 cm ⁻¹ (liaison C=O des groupes diacyle)	
865 cm ⁻¹ (liaison O-O)	

Ces résultats confirment que le solide blanc obtenu est le peroxyde polymère de formule



Exemple de référence No. 3

Production d'une composition de copolymère séquencé acétate de vinyle-styrène

Partie 1.

Dans un récipient en verre muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur, on introduit 300 parties d'une solution aqueuse à 1,0% d'alcool polyvinylique et une solution préparée en dissolvant, dans 10 parties d'acétate de vinyle (désigné ci-après par VAC), 0,5 partie du peroxyde polymère obtenu dans l'exemple de référence No. 1.

Après remplacement de l'air du récipient réactionnel par de l'azote gazeux, on fait démarrer la polymérisation en chauffant le contenu du récipient de réaction jusqu'à une température de 60 °C.

On effectue la polymérisation pendant 3 heures, en maintenant la température à 60 °C, et on ajoute ensuite 90 parties de styrène (désigné ci-après par ST).

On élève ensuite la température jusqu'à 75 °C et on poursuit alors la réaction de polymérisation pendant encore 7 heures.

Après refroidissement du contenu du récipient de réaction jusqu'à la température ambiante pour arrêter la réaction, le produit de polymérisation obtenu est séparé par filtration, puis bien lavé à l'eau et séché sous pression réduite, ce qui donne 97 parties d'un mélange à base de copolymère séquencé, sous forme d'un produit granulaire blanc.

Partie 2

97 parties du mélange à base de copolymère séquencé sont obtenues conformément aux processus décrits dans la Partie 1 du présent exemple de référence No. 3, sauf qu'on utilise une solution préparée en dissolvant, dans 50 parties d'acétate de vinyle et 50 parties de styrène, 2,5 parties du peroxyde polymère obtenu dans l'exemple de référence N° 1.

Partie 3

96 parties du mélange à base de copolymère séquencé sont obtenues conformément aux processus décrits dans la Partie 1 du présent exemple de référence No. 3, sauf qu'on utilise une solution préalablement préparée en dissolvant, dans 90 parties d'acétate de vinyle et 10 parties de styrène, 4,5 parties du peroxyde polymère préparé dans l'exemple de référence No. 1.

Partie 4

En suivant les mêmes processus que dans la Partie 1 de l'exemple de référence No. 3, sauf qu'on mélange 10 parties d'acétate de vinyle à 0,75 partie du peroxyde polymère obtenu dans l'exemple de référence No. 2, on obtient 95 parties du mélange à base de copolymère séquencé.

Des échantillons de 2 g de chacun des mélanges à base de copolymère séquencé VAC-ST obtenus respectivement dans les Parties 1, 2 et 3 du présent exemple de référence No. 3 sont pesés et soumis à une extraction dans un appareil d'extraction Soxhelt, tout d'abord avec du méthanol pendant 24 heures et ensuite avec du cyclohexane pendant 24 heures. On suppose que les quantités décroissantes d'extraits des échantillons obtenus dans le méthanol et dans le cyclohexane correspondent respectivement aux teneurs en acétate de polyvinyle (désigné ci-après par PVAC) et en polystyrène (désigné ci-après par PST). On suppose aussi que les quantités des résidus des échantillons correspondent aux copolymères séquencés VAC-ST.

On utilise en outre les spectres de résonance magnétique nucléaire des copolymères séquencés résiduels qui restent après extraction. On calcule les rapports entre les unités structurales (ST/VAC) d'après les rapports des intensités des signaux de déplacement chimique (à 73,0 et 3,5) dûs aux protons du noyau benzénique de l'unité structurelle ST et de ceux

(à 75,1) dûs aux protons du groupe alpha-méthine de l'unité structurale VAC.

Les efficacités de formation des blocs ou séquences sont aussi calculées en divisant les quantités de styrène introduites dans les copolymères séquencés par la réaction de polymérisa-

tion (quantités d'unités structurales ST dans les copolymères séquencés), par les quantités globales de styrène à l'état polymérisé (somme des quantités d'unités structurales PST et ST dans les copolymères séquencés).

Les résultats sont donnés sur le tableau I ci-après.

Tableau I

Mélange à base de copolymère séquencé	Rapport des monomères chargés ST/VAC	Composition du mélange à base de copolymère séquencé VAC-ST (%)			Rapport ST/VAC entre les unités structurales du copolymère séquencé	Efficacité de la formation des blocs (%)
		PST	PVAC	copolymère séquencé VAC-ST		
Partie 1 de l'exemple de référence 3	90/10	8,2	0,9	90,8	91/9	91
Partie 2 de l'exemple de référence No. 3	50/50	8,3	4,5	87,2	49/51	84
Partie 3 de l'exemple de référence No. 3	10/90	2,4	9,7	87,9	8/92	75
Partie 4 de l'exemple de référence No. 3	90/10	8,3	1,0	90,7	91/9	91

Exemple de référence No. 4

Préparation d'un mélange à base de polymère séquencé acétate de vinyle-méthacrylate de méthyle.

Dans un récipient de réaction en verre muni d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un condenseur, on introduit 300 parties d'une solution aqueuse à 0,2% d'alcool polyvinylique et une solution préparée en dissolvant, dans 10 parties d'acétate de vinyle, 0,5 partie du peroxyde polymère obtenu dans l'exemple de référence No. 1.

Après remplacement de l'air du récipient de réaction par de l'azote gazeux, on fait démarrer la polymérisation en chauffant le mélange réactionnel jusqu'à la température de 60 °C. On effectue la polymérisation pendant 3 heures, en maintenant la température à 60 °C, et on ajoute ensuite 90 parties de méthacrylate de méthyle (désigné ci-après par MMA). On élève ensuite la température jusqu'à 70 °C et on poursuit alors la polymérisation pendant encore 5 heures.

Après refroidissement du contenu du récipient de réaction jusqu'à la température ambiante pour arrêter la réaction, le produit de la polymérisation est séparé par filtration, bien lavé à l'eau et séché sous vide pour donner 96 parties d'un mélange à base de copolymère séquencé, se présentant sous la forme d'un produit granulaire blanc.

Exemple de référence No. 5

Préparation d'une résine de polymère insaturée

On soumet un mélange de 812 parties d'acide fumarique, 498 parties d'acide isophtalique, 396 parties de propylène-glycol et 542 parties d'alcool néopentylique à l'estérification, de façon à synthétiser un polyester insaturé (présentant un indice d'acide de 30). Le polyester insaturé résultant est dilué avec du styrène pour régler la concentration en styrène à 35%, ce pourcentage étant exprimé par rapport à la quantité totale des constituants. On obtient ainsi une résine de polyester insaturé (désignée ci-après par UPR).

Exemples 1 à 5

35 Préparation de composés de moulage en feuilles et moulage sous pression de celles-ci

Les mélanges à base de copolymères séquencés préparés dans les Parties 1, 2, 3 et 4 de l'exemple de référence No. 3 et dans l'exemple de référence No. 4 sont respectivement dissous dans le styrène pour donner des dispersions liquides contenant lesdits copolymères séquencés à une concentration de 30%.

Les différentes dispersions liquides sont mélangées avec le polyester insaturé (UPR) préparé dans l'exemple de référence 45 No. 5 et les autres constituants, conformément à la formulation suivante:

UPR	70 parties
Dispersion liquide à 30% dans le styrène du mélange à base de copolymère	30 parties
50 Para-benzoquinone	0,02 partie
Carbonate de calcium	100 parties
Stéarate de zinc	5 parties
Perbenzoate de t-butyle	1 partie
Oxyde de magnésium	1 partie
55 Chodstrandmat EM 450-G-1 (dénomination commerciale d'un produit de Nippon Glass Fiber Co., Ltd)	69 parties
Pigment bleu (produit de Tokyo Ink Co., Ltd., de 60 dénomination commerciale: TR2453)	5 parties

ce qui donne les compositions de résine de polymère insaturé des exemples 1, 2, 3, 4 et 5. Chacune de celles-ci est soumise à un vieillissement à 40 °C, pendant 20 heures, pour accroître la viscosité.

65 Chacune desdites compositions est soumise à un moulage par compression, d'une part immédiatement après le vieillissement et d'autre part après une durée de stockage de 3 mois faisant suite audit vieillissement.

Le moulage par compression est effectué en utilisant un moule métallique dont les dimensions internes sont de 60 mm × 60 mm × 10 mm, la température de moulage étant de 140 °C et la durée de moulage de 4 minutes, ce qui donne des produits moulés présentant une surface unie et un excellent aspect brillant.

Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau II.

Tableau II

Exem- ple	Agent à faible retrait utilisé	Caractéristiques du produit moulé par compression obtenu à partir de compositions de moulage en feuilles Caractère uni de la surface *1					
		Brillant *1		Retrait *2		Retrait *2	
		Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage	Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage	Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage
Exem- ple 1	Mélange à base de copolymère séquencé de la Partie 1 de l'exemple de référence No 3	+	+	+	+	0,02	0,05
Exem- ple 2	Mélange à base de copolymère séquencé de la Partie 2 de l'exemple de référence No 3	+	+	+	+	-0,04	0,03
Exem- ple 3	Mélange à base de copolymère séquencé de la Partie 3 de l'exemple de référence No 3	+	+	+	+	-0,02	0,02
Exem- ple 4	Mélange à base de copolymère séquencé de la Partie 4 de l'exemple de référence No 3	+	+	+	+	0,02	0,05
Exem- ple 5	Mélange à base de copolymère séquencé de l'exemple de référence No 4	+	+	+	+	0,02	0,05

Tableau II (suite)

Caractéristiques du produit moulé par compression obtenu à partir de compositions de moulage en feuilles
Agent à faible retrait utilisé

Brillant *1

Caractère uni de la surface *1

Retrait *2

Exemple de comparaison	Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage	Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage	Directement après vieillissement	Au bout de 3 mois de stockage
No 1 P S T	+	X	+	X	0,05	-
No 2 Polymère greffé à fine structure de gel	+	X	+	X	0,06	-

Remarques: *1 : + signifie bon aspect uni et brillant du produit moulé
X signifie vilain aspect

*2: étant donné que les propriétés de surface et le retrait des compositions de moulage en feuilles des exemples de comparaison N° 1 et N° 2, qui ont été stockées pendant 3 mois, étaient mauvaises, ces caractéristiques n'ont pas été évaluées.

Exemple de comparaison No 1

Préparation de compositions de moulage en feuilles en utilisant du polystyrène comme agent à faible retrait et moulage par compression des dites compositions.

Les compositions de moulage ci-dessus sont préparées et moulées par compression selon les mêmes processus que dans les exemples 1 à 5, sauf qu'on utilise le polystyrène au lieu des mélanges à base de copolymères séquencés. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau II.

Exemple de comparaison No 2

Préparation d'un mélange à base de copolymère greffé présentant une fine structure de gel

Dans un récipient de réaction en verre muni d'un thermomètre, d'un agitateur, d'un condenseur et d'un entonnoir d'alimentation, on introduit 44 parties de latex de polybutadiène (JSR 0700, fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co., Ltd), une faible quantité de laurate de sodium et un activateur de polymérisation, ainsi que 200 parties d'eau.

Ensuite, après remplacement de l'air du récipient de réaction par de l'azote gazeux, on introduit goutte à goutte dans ledit récipient, pendant 5 heures, à 60 °C, un mélange de 50 parties de méthacrylate de méthyle (MMA), de 25 parties de styrène et de faibles quantités d'hydroperoxyde de cumyle et de t-dodécylmercaptan.

Lorsque la réaction est terminée, on ajoute un anti-oxydant dans le mélange réactionnel et on soumet ensuite ce dernier à une coagulation et à un traitement thermique, puis à un lavage et à un séchage, ce qui donne une substance polymère pulvérulente.

D'après des résultats du Tableau II, il est clair que les compositions de moulage en feuilles obtenues en utilisant les compositions de moulage en feuilles insaturées à faible retrait de l'invention sont supérieures aux compositions de moulage usuelles en feuilles, puisqu'elles présentent un faible retrait, par durcissement, même après un stockage de 3 mois et puisqu'elles peuvent donner des produits moulés durcis présentant une surface unie et brillante.

Exemples 6 à 9

Préparation de compositions de moulage en feuilles et moulage par compression de celles-ci

Ces compositions de moulage sont préparées par les mêmes processus que dans les exemples 1 à 4, sauf qu'on utilise 100 parties d'un mélange intime préparé en mélangeant la dispersion liquide à 30% dans le styrène du mélange à base de copolymère séquencé VAC-ST préparé dans la Partie 2 de l'exemple de référence No 3 à la résine polyester insaturée (UPR) préparée dans l'exemple de référence No 5, en utilisant ¹⁰

respectivement, pour les présents exemples, les rapports de mélange indiqués sur le tableau III. Après vieillissement pendant 20 heures à 40 °C, on soumet les compositions de moulage en feuilles à un moulage par compression à une température de 140 °C, pendant 4 minutes, sous une pression de 10 MPa, en utilisant un moule dont les dimensions sont de 60 mm × 60 mm × 10 mm.

Les caractéristiques des produits moulés sont données sur le tableau III.

Tableau III

Evaluation du produit moulé par compression obtenu à partir des compositions de moulage en feuilles

	Rapport pondéral UPR / A	Brillant	Caractère uni de la surface	Retrait (%)
Exemple 6	95/5			0,02
Exemple 7	85/15			0,00
Exemple 8	50/50			-0,04
Exemple 9	40/60			-0,04

Remarque:

Les signes utilisés dans les colonnes concernant le brillant et le caractère uni de la surface ont la même signification que dans le tableau II.

A = dispersion à 30% dans le styrène du mélange à base de copolymère.