

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 48903 B1** (51) Cl. internationale : **C08G 59/36; C08K 5/49**

(43) Date de publication :
29.04.2022

(21) N° Dépôt :
48903

(22) Date de Dépôt :
10.09.2018

(30) Données de Priorité :
10.09.2018 US 16/126,612

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/US2018/050256 10.09.2018

(71) Demandeur(s) :
• **HEXION INC., 180 East Broad Street Columbus, OH 43215 (US)**
• **HEXION RESEARCH BELGIUM S.A., Avenue Jean Monnet 1, Ottignies B-1348 Louvain-la-Neuve (BE)**

(72) Inventeur(s) :
BANSAL, Amitabh ; CORLEY, Larry, Steven ; SEPULVEDA-CAMARENA, Diana ; CHUNG, Jennifer, W. ; TAYLOR, Leeanne ; HALE, Alla

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **SYSTÈMES DE RÉSINE ÉPOXY**

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions et des procédés de formation de systèmes de résine époxy. Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une composition pour un système de résine époxy comprenant un mélange de résine époxy comprenant une résine époxy, un premier agent de durcissement choisi dans le groupe constitué par un alkylphosphonate de polyarylène, un arylphosphonate de polyarylène, et des combinaisons de ceux-ci, et un second agent de durcissement.

SYSTÈMES DE RESINE EPOXY**RÉSUMÉ**

5 L'invention concerne des compositions et des méthodes de formation de systèmes de
résine époxy. Dans un mode de réalisation, une composition est fournie pour un système de
résine époxy comprenant un mélange de résine époxy comprenant une résine époxy, un
premier agent de durcissement choisi dans le groupe alkylphosphonate de polyarylène,
arylphosphonate de polyarylène, et leurs combinaisons, et un deuxième agent de
10 durcissement.

SYSTÈMES DE RÉSINE EPOXY**DONNÉES DE DEMANDE APPARENTÉE**

[0001] Cette demande revendique de bénéficier de la demande provisoire américaine n°
5 62/558.182, déposée le 13 septembre 2017, dont l'intégralité du contenu de la demande est
incorporée ci-après par référence.

DOMAINE DE L'INVENTION

[0002] La présente invention se rapporte à des compositions de durcissement pour des
systèmes de résine époxy et des résines époxy préparées en utilisant la composition de
10 durcissement. La présente invention concerne également des méthodes de préparation de
systèmes de résine époxy et des articles fabriqués à partir de ceux-ci. Les systèmes de résine
époxy de l'invention comprennent un nouveau système d'agent de durcissement.

CONTEXTE DE L'INVENTION

15 [0003] Les systèmes de résine époxy sont utilisés dans la fabrication de divers
articles, y compris les composites. Les résines époxy ne possèdent pas de propriétés ignifuges
inhérentes. Par conséquent, différentes stratégies pour fournir cette caractéristique ont été
utilisées au fil des ans. Cependant, il existe très peu de systèmes de résine époxy qui
combinent un haut débit de traitement (tels que la compatibilité avec le moulage par
20 compression-transfert de résine (RTM), l'infusion sous vide, le moulage par transfert de
résine assisté sous vide (VARTM) et l'enroulement filamentaire (FiWi)) et répondent
également à la réglementation FAA sur le feu, la fumée et la toxicité (FST).

[0004] Il existe un besoin pour une résine époxy compatible avec l'infusion pour les
applications aérospatiales, les intérieurs et les composites qui a conduit à cette invention.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0005] Dans un aspect, l'invention est une composition comprenant un système de résine époxy comprenant un mélange de résine époxy comprenant une résine époxy, un premier agent de durcissement choisi dans le groupe alkylphosphonate de polyarylène, arylphosphonate de polyarylène, et leurs combinaisons, et un deuxième agent de durcissement choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un groupe imidazole, un composé ayant un cycle imidazole condensé, une amine et leurs combinaisons.

[0006] Dans un autre aspect, l'invention est une composition comprenant un système de résine époxy comprenant un mélange de résine époxy comprenant une résine époxy, un premier agent de durcissement choisi dans le groupe alkylphosphonate de polyarylène, arylphosphonate de polyarylène, et leurs combinaisons, et un deuxième agent de durcissement choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un cycle imidazole condensé, une amine, un anhydride, un mélange d'un composé ayant un groupe imidazole et un ou plusieurs d'un composé ayant un cycle imidazole condensé, une amine et un anhydride, et leurs combinaisons, le système de résine époxy étant exempt de charges.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

[0007] Un mode de réalisation du système de résine époxy de l'invention comprend un mélange de résines époxy comprenant une résine époxy, un premier agent de durcissement choisi dans le groupe alkylphosphonate de polyarylène, arylphosphonate de polyarylène, et leurs combinaisons, et un deuxième agent de durcissement. Dans un mode de réalisation, le deuxième agent de durcissement peut être choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un groupe imidazole, un composé ayant un cycle imidazole condensé, une amine et leurs combinaisons. Dans un autre mode de réalisation, le deuxième agent de durcissement peut être choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un cycle imidazole fusionné, une amine, un anhydride, un mélange d'un composé ayant un groupe imidazole et un ou plusieurs composés ayant un cycle imidazole fusionné, une amine et un anhydride, et leurs combinaisons. Le deuxième agent de durcissement n'est pas inclus dans le mélange de résines époxy. La composition peut en outre comprendre un diluant, un composé de phosphore additif ou leurs combinaisons. Le système de résine époxy peut être exempt de

charges, peut être exempt d'alkylphosphonates non aryléniques, peut être exempt d'arylphosphonates non aryléniques ou leurs combinaisons.

[0008] Dans un mode de réalisation, le système de résine époxy comprend environ 60% poids à environ 99,8% poids du mélange de résine époxy, tel qu'environ 70% poids à 5 environ 99,5% poids ou environ 80% poids à environ 99,8% poids. En variante, le système de résine époxy peut comprendre 100 parties de mélange de résine époxy et 0,2 à 25,0 phr (parties pour cent de résine) du deuxième agent de durcissement, comme 100 parties de mélange de résine époxy durci avec 0,5 à 10 parties du deuxième agent de durcissement, par exemple, 100 parties de mélange de résine époxy durci avec 1,0 à 8,0 parties du deuxième 10 agent de durcissement).

[0009] Le deuxième agent de durcissement peut comprendre environ 0,2% poids à environ 40% poids, comme environ 0,5% poids à environ 30% poids ou 0,2% poids à environ 20% poids, du système de résine époxy.

[0010] On a découvert que le système de résine époxy décrit dans le texte durci par 15 lui-même, ou en combinaison avec un deuxième agent de durcissement, peut avoir une formulation résultante qui a une viscosité inférieure à 500 mPa-s à 100°C, et plus préférentiellement inférieure à 500 mPa-s à 60°C, et une masse résiduelle de plus de 40%.

[0011] Le mélange de résines époxy de l'invention peut comprendre des résines époxy aromatiques à base de composés aromatiques, en particulier des composés 20 phénoliques, dont le bisphénol F, le bisphénol A, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl) éthane (bisphénol E), le 1,1- dichloro-2,2-bis(4-hydroxyphényl)éthène (bisphénol C), novolaques phénoliques, résines phénoliques et des combinaisons. Les résines époxy peuvent être des résines époxy polyfonctionnelles (y compris bifonctionnelles). Le composant de résine époxy comprend environ 20% poids à environ 95% poids, comme environ 40% poids à environ 25 90% poids, par exemple, environ 50% poids à environ 85 % poids du mélange de résines époxy.

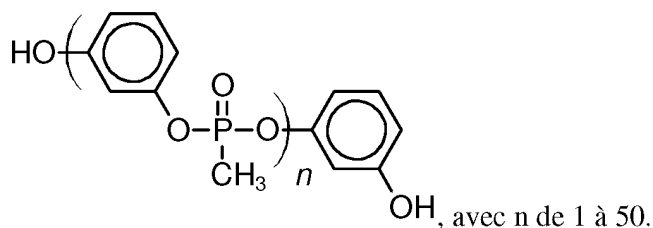
[0012] Des exemples commerciaux de résines époxy liquides appropriées comprennent, mais sans s'y limiter, les résines EPON™ 827, 828 et 862, et la résine EPIKOTE™ 158, qui sont toutes disponibles dans le commerce chez Hexion Inc., Columbus, 30 Ohio.

[0013] Dans un autre mode de réalisation, le mélange de résines époxy peut contenir un diluant époxy, tel qu'un diluant époxy monofonctionnel ou multifonctionnel comme réducteur de viscosité. Les diluants appropriés comprennent les éthers monoglycidyliques d'alcools ou les éthers polyglycidyliques de glycols ou triols ou polyols non aromatiques, ou de polyglycols, ou leurs combinaisons. Un exemple de polyglycol est le poly(oxyde de propylène) glycol. L'additif peut être un additif époxy monofonctionnel, qui peut également comprendre des esters monoglycidyliques.

[0014] Lorsqu'il est présent dans le mélange de résines époxy, le diluant époxy facultatif peut être mélangé avec le composant de résine époxy depuis environ 1% poids à environ 30% poids, par exemple environ 5% poids à environ 20% poids du mélange de résines époxy.

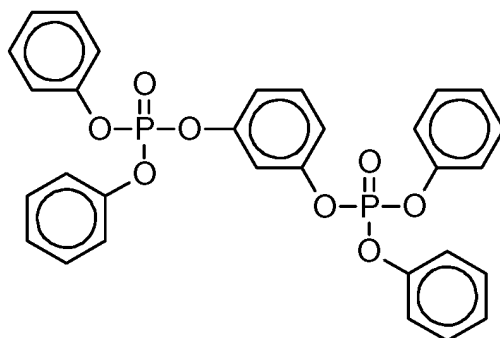
[0015] Le système de résine époxy peut comprendre un composé alkylphosphonate de polyarylène, un composé arylphosphonate de polyarylène ou leur combinaison. On pense que les composés alkylphosphonate de polyarylène et arylphosphonate de polyarylène peuvent agir comme des agents de durcissement pour les composés époxy.

[0016] Des exemples de composés alkylphosphonate de polyarylène et arylphosphonate de polyarylène appropriés comprennent le poly-(m-phénylène méthylphosphonate), le poly-(m-phénylène phénylphosphonate) et leurs combinaisons. Un exemple d'un alkylphosphonate de polyarylène préféré est le poly-(m-phénylène méthylphosphonate), comme le montrent les structures suivantes.



[0017] Le composé d'alkylphosphonate de polyarylène, un composé d'arylphosphonate de polyarylène, ou une combinaison de ceux-ci, peut comprendre environ 5% poids à environ 80% poids, par exemple environ 10% poids à environ 60% poids, par exemple, environ 15% poids à environ 50% poids, du mélange de résines époxy.

[0018] Dans un autre mode de réalisation, le mélange de résines époxy peut aussi comprendre un composé de phosphore additif choisi dans le groupe d'un phosphonate non polyarylène, un phosphazène, un phosphate d'alkyle, un phosphate d'aryle, un phosphite d'alkyle, un phosphite d'aryle et leurs combinaisons. Le composé du phosphore additif peut être choisi dans le groupe du méthylphosphonate de diméthyle, du diéthyléthylphosphonate, P,P',P'',P,P',P''-hexaméthoxyphosphazène, P,P',P'',P,P',P''-hexaphénoxyphosphazène, diméthylphosphite, diéthyl N, N-bis (2-hydroxyéthyl) aminométhylphosphonate, tributyl phosphate, triphényl phosphate, diphényl méthylphosphonate, diphénylphénylphosphonate, résorcinol bis(diphényl phosphate), phosphate de triphényl t-butylé, bisphénol A bis(diphényl phosphate), bisphénol F bis (phosphate de diphényle) et leurs combinaisons. Un exemple préféré est le résorcinol bis(diphényl phosphate) (RDP), comme le montre la structure suivante.



[0019] Le composé de phosphore additif peut comprendre depuis environ 0% poids à environ 30% poids, et s'il est présent, depuis environ 0,1% poids à environ 30% poids par exemple, environ 5% poids à environ 20% poids du mélange de résines époxy.

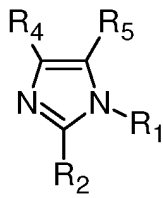
[0020] La teneur totale en phosphore est de préférence supérieure à 4% poids du mélange système de résine époxy/résine époxy.

[0021] Dans un mode de réalisation, le mélange de résine époxy comprend environ 40% poids à environ 85% poids de la résine époxy, environ 15% poids à environ 40% poids du premier agent de durcissement choisi dans le groupe alkylphosphonate de polyarylène, arylphosphonate de polyarylène et leurs combinaisons, environ 0% poids à environ 20% poids du diluant et environ 0% poids à environ 30% poids du composé de phosphore additif, avec le total de tous les composants 100% du mélange de résine époxy.

[0022] Le système de résine époxy peut également comprendre un deuxième agent de durcissement. Le deuxième agent de durcissement peut être un composé exempt de phosphore. Le deuxième agent de durcissement peut être choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un groupe imidazole, un composé ayant un cycle imidazole condensé, une amine et leurs combinaisons. En alternative, le deuxième agent de durcissement peut être choisi dans le groupe constitué par un composé ayant un cycle imidazole fusionné, une amine, un anhydride, un mélange d'un composé ayant un groupe imidazole et un ou plusieurs composés ayant un cycle imidazole fusionné, une amine et un anhydride et leurs combinaisons. L'amine peut être une amine aliphatique ou une amine aromatique. De plus, le deuxième agent de durcissement peut comprendre un thiol, un composé phénolique ou une combinaison de ceux-ci. Le deuxième agent de durcissement peut comprendre environ 0,2% poids (% poids) à environ 40% poids, comme environ 0,5% poids à environ 30% poids du système de résine époxy.

[0023] Dans un mode de réalisation, le système de résine époxy peut comprendre environ 60% poids à environ 99,8% poids du mélange de résine époxy, environ 0,2% poids (% poids) à environ 40% poids du deuxième agent de durcissement, et les additifs, le cas échéant, peuvent être présents en une quantité d'environ 0,2% poids (% poids) à environ 30% poids, et le total de tous les composants représente 100% du mélange de résines époxy.

[0024] Le composé ayant un groupe imidazole peut être représenté par la formule



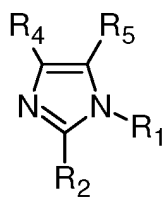
20

où R₁, R₂, R₄, et R₅ peuvent chacun être indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle. Si R₁, R₂, R₄, et R₅, sont tous des atomes d'hydrogène, alors le composé est l'imidazole. Chaque groupe alkyle ou groupe aryle peut être substitué ou non substitué, et peut avoir de 1 à 12 atomes de carbone, comme 1 à 6 atomes de carbone.

[0025] Des exemples de composés appropriés ayant un groupe imidazole sont choisis dans le groupe consistant de l'imidazole, 1-méthylimidazole, 2-méthylimidazole, 2-propylimidazole, 2-éthyl-4-méthylimidazole, 2-phénylimidazole et leurs combinaisons.

25

[0026] Le composé ayant un cycle imidazole condensé peut être représenté par la formule:



où R₁, R₂, R₄, et R₅ peuvent chacun être indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe
5 alkyle ou un groupe aryle, et au moins une des combinaisons "R", telles que R₁ et R₂, R₁ et R₅, ou R₄ et R₅, comprennent une structure cyclique non aromatique ou une structure cyclique aromatique. Par exemple, R₄ et R₅ peuvent faire partie d'une structure cyclique monocyclique aromatique ou polycyclique aromatique, comme dans le benzimidazole.

[0027] Des exemples de composés appropriés ayant un cycle imidazole condensé sont
10 choisis dans le groupe constitué par le benzimidazole, le toluimidazole et leurs combinaisons.

[0028] Les amines appropriées comprennent les amines primaires, secondaires et tertiaires. Des exemples d'amines appropriées peuvent être choisis dans le groupe constitué de l'isophoronediamine, diméthylaminoéthanol, dodécyldiméthylamine, N-méthyl-diéthanolamine, m-xylylènediamine ou 1,3-bis(aminométhyl) benzène, 1,3-diamino-4-
15 méthylcyclohexane, 1,3-diamino-2-méthylcyclohexane, 1,3-diamino-2,6-diéthyl-4-méthylbenzène et 1,3-diamino-4,6-diéthyl-2-méthylbenzène, et leurs combinaisons.

[0029] Les anhydrides appropriés comprennent les anhydrides cycloaliphatiques, les anhydrides aromatiques et leurs combinaisons. Des exemples d'anhydrides appropriés peuvent être choisis dans le groupe constitué par l'anhydride phtalique, l'anhydride
20 succinique, l'anhydride adipique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthylique nadique et leurs combinaisons.

[0030] Dans un autre mode de réalisation, le système de résine époxy peut également comprendre un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe consistant d'un accélérateur, une
25 charge, un agent de durcissement, un agent modifiant la viscosité et leurs combinaisons.

[0031] Les alcools, polyols ou autres composés hydroxylés peuvent être potentiellement utilisés comme auxiliaires de traitement ou accélérateurs pour un composant

de durcissement contenant de l'imidazole. Les amides, sulfamides, imides ou hydrazides peuvent éventuellement être utilisés comme accélérateurs. Des exemples d'agents de durcissement utilisés avec des résines époxy comprennent les caoutchoucs poly(butadiène-co-acrylonitrile) à terminaison carboxyle, les caoutchoucs polyuréthane, les caoutchoucs à terminaison amine, les thermoplastiques et leurs combinaisons. Des exemples d'agents modifiant la viscosité (rhéologie) pourraient inclure le monoépoxy et certains diluants polyépoxy de la série HELOXY™ (de Hexion Inc., Columbus, Ohio), la silice fumée, les argiles délaminiées traitées avec des composés d'ammonium quaternaire, des polymères anioniques et leurs combinaisons. Les charges (ou matière de charge) peuvent être des matières organiques ou inorganiques. Les charges (ou matière de charge) peuvent être des matières choisies parmi des charges connues telles que le talc, la silice, l'alumine, l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium, le borate de zinc et similaires. Un matériau préféré à utiliser ici est le trihydrate d'alumine. En alternative, le système de résine époxy peut être exempt de charges.

15 **[0032]** Les additifs, le cas échéant, peuvent être présents en une quantité d'environ 0,2% poids à environ 30% poids, comme environ 0,5% poids à environ 15% poids du système de résine époxy.

[0033] Dans un mode de réalisation, le système de résine époxy peut être durci à 150°C, fournissant un produit durci ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 60°C. Dans un autre mode de réalisation, le système de résine époxy peut être durci avec un cycle de durcissement inférieur à 2 heures à 150°C, plus préférablement inférieur à 1,5 heure à 150°C, et de manière encore plus préférée inférieur ou égal à 30 minutes à 150°C, fournissant une température de transition vitreuse supérieure à 65°C, de préférence supérieure à 70°C et de préférence supérieure à 80°C. Les cycles de durcissement alternatifs comprennent 20 heures à 25°C, 12 heures à 100°C ou 1 heure à 125°C.

[0034] Afin de permettre une meilleure compréhension de la présente invention, y compris ses avantages représentatifs, on propose les exemples suivants. Veuillez noter que les exemples sont illustratifs et ne doivent pas être considérés comme limitant l'étendue de l'invention à des matériaux ou conditions spécifiques.

30 **[0035]** Les systèmes de résine époxy décrits dans le texte peuvent être utilisés pour la fabrication de composites. Les composites peuvent être formés en appliquant une

composition de résine époxy durcissable sur un substrat ou un matériau de renforcement, comme par imprégnation, infusion, moulage ou revêtement du substrat ou du matériau de renforcement, et durcissement de la composition durcissable. Le durcissement des compositions durcissables décrites peut nécessiter une température allant jusqu'à environ 5 250°C, comme à une température d'environ 30°C à environ 120°C, par exemple, environ 70°C, pendant des périodes allant de quelques secondes à quelques heures, selon les composants du système de résine époxy. Les systèmes de résine époxy décrits ci-dessus peuvent être sous la forme d'une poudre, d'une suspension ou d'un liquide. Après la production d'un système de résine époxy durcissable, décrit ci-dessus, il peut être disposé sur, 10 dans ou entre les substrats décrits, avant ou pendant le durcissement de la composition durcissable.

[0036] Dans un mode de réalisation, un composite peut être fabriqué par un procédé d'infusion consistant à fournir un substrat de fibre de renforcement, en mélangeant un système de résine époxy à partir d'une composition comprenant un composant de résine 15 époxy et un composant d'agent de durcissement plus une charge et un agent de démoulage facultatifs selon la description du texte, et en mettant en contact le substrat de fibre de renforcement avec le système de résine époxy.

[0037] Le substrat de fibres de renforcement peut comprendre des fibres et/ou des tissus de matériaux organiques, tels que des matériaux polymères, des matériaux 20 inorganiques, tels que le verre, la céramique, des fibres contenant des métaux, ou leurs combinaisons, et des combinaisons de matériaux organiques ou inorganiques. Les fibres peuvent comprendre de l'aramide, du polybenzimidazole, du carbone/graphite, du bore, du quartz, de l'oxyde d'aluminium; du verre, comme la fibre de verre E (électrique), le verre S, le matériau S-2 GLASS®, le verre C ou le verre basalte; le carbure de silicium ou les fibres 25 de carbure de silicium contenant du titane, et leurs combinaisons. Les fibres peuvent avoir une orientation aléatoire, ou être des fibres unidirectionnelles ou des fibres de direction +/- 45°, telles que des fibres de verre E unidirectionnelles ou de direction +/- 45°. Parmi les fibres disponibles dans le commerce, on peut citer les fibres organiques, telles que KEVLAR™, des fibres contenant de l'oxyde d'aluminium, telles que les fibres NEXTEL™ de 3M, des fibres 30 de carbure de silicium, telles que NICALON™ de Nippon Carbon, et des fibres de carbure de silicium contenant du titane, telles que TYRANNO™ d'Ube.

[0038] Les tissus peuvent être constitués de fibres tissées ou non tissées selon la présente description. Les tissus peuvent être composés de fibres ayant des directions multiples comprenant des fibres à direction 0° , $0^\circ/90^\circ$, $\pm 45^\circ$, des orientations aléatoires ou d'autres orientations. Les tissus peuvent être constitués de deux ou plusieurs couches de
5 fibres.

[0039] Le substrat peut être une structure de matériau monocouche ou multicouche. Par exemple, le substrat peut être un composite de deux alliages, un article polymère multicouche et un polymère revêtu de métal, entre autres, par exemple. Dans d'autres modes de réalisation divers, une ou plusieurs couches de la composition durcissable peuvent être
10 disposées sur un substrat.

[0040] Les systèmes de résine époxy décrits dans le texte peuvent être utilisés pour des substrats renforcés de fibres décrits. Dans un mode de réalisation, les substrats renforcés de fibres comprennent des filaments ou fibres à haute résistance de carbone (graphite), de verre, de bore et similaires. Les composites peuvent contenir jusqu'à environ 75% en volume,
15 par exemple environ 55% poids à environ 65% poids de ces fibres en fonction du volume total (% vol) du composite. Par exemple, les fibres du composite peuvent comprendre environ 60% en volume de fibres de verre E unidirectionnelles continues ou comprendre jusqu'à environ 65% en volume de fibres de verre E direction $\pm 45^\circ$ continues.

EXEMPLES

- [0041] Les systèmes de résine époxy décrits dans le texte ont été formés en apportant un système de résine époxy à un dispositif de mélange et un deuxième composant d'agent de durcissement au dispositif de mélange.
- 5 [0042] Les moulages ont été réalisés en durcissant la résine entre 2 plaques de verre à 150°C pendant 1 à 2 heures.
- [0043] Les stratifiés ont été fabriqués à l'aide de VARTM ou d'ensachage sous vide en utilisant un tissu de verre à armure satin 8H (2, 3 ou 4 plis ont été utilisés). Après une infusion sous vide entre 50 et 80°C, la température a été portée à 150°C et maintenue pendant
- 10 30 minutes à 1,5 heures.
- [0044] Les panneaux sandwich ont été fabriqués en utilisant un ensachage sous vide avec une configuration à 2 plis - carton mousse - 2 plis en utilisant un tissu de verre à armure satin 8H et une mousse conforme FAR 25.853. Après une infusion sous vide entre 50 et 80°C, la température a été portée à 150°C et maintenue pendant 30 minutes à 1,5 heures.
- 15 [0045] Des tests de combustion verticale ont été effectués à l'aide de stratifiés ou de pièces moulées de ¼" (6,4 mm) d'épaisseur selon FAR 25.853 App F, partie I (a)(1)(i).
- [0046] Des tests de densité de fumée ont été effectués sur des stratifiés et des panneaux sandwich conformément à FAR 25.853, annexe F, partie V.
- [0047] Des tests de toxicité de la fumée ont été effectués sur des stratifiés et des
- 20 panneaux sandwich selon BSS 7239-88.
- [0048] Des tests de dégagement de chaleur ont été effectués sur des stratifiés et des panneaux sandwich conformément à FAR 25.853, annexe F, partie V.
- [0049] La résine époxy liquide A est un éther diglycidyle de bisphénol F (bisphénol de formaldéhyde) avec un poids époxy équivalent de 165-173 et une viscosité à
- 25 25°C de 2,5 à 4,5 Pa-s.
- [0050] La résine époxy liquide B est un éther diglycidyle de bisphénol A avec un poids équivalent époxy de 185-192 et une viscosité à 25°C de 11-15 Pa-s.
- [0051] La résine époxy liquide C est un éther diglycidyle de bisphénol A avec un poids époxy équivalent de 179-184 et une viscosité à 25°C de 8-10 Pa-s.

[0052] La résine époxy liquide D est un éther diglycidyle de bisphénol F avec un poids époxy équivalent de 158-160 et une viscosité à 25°C de 1-1,4 Pa-s.

[0053] La résine époxy liquide E est un éther diglycidyle de bisphénol A avec un poids époxy équivalent de 172-178 et une viscosité à 25°C de 4-6 Pa-s.

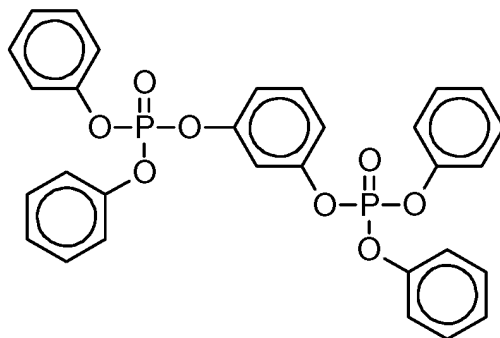
5 [0054] La résine époxy liquide F est l'éther polyglycidyle d'une novolaque phénol-formaldéhyde, un liquide visqueux avec un poids époxy équivalent de 176-181 et une viscosité à 25°C de 31-40 Pa-s.

[0055] La résine époxy liquide G est un grade de N,N,N',N'-tétraglycidyl-4,4'-méthylènedianiline (TGMDA) avec un poids époxy équivalent de 110-120 et une viscosité à
10 50°C de 3-6 Pa-s.

[0056] La résine époxy solide H est l'éther polyglycidyle d'une novolaque phénol-salicylaldéhyde avec un poids époxy équivalent de 160-180 et une viscosité à 80°C de 6-6,5 Pa-s.

[0057] Le Fyrol PMP est un poly-(méthylphosphonate de m-phénylène) disponible
15 dans le commerce chez ICL Industrial Products.

[0058] Le Fyrolflex RDP est un résorcinol bis(diphényl phosphate) disponible dans le commerce chez ICL Industrial Products, le composant prédominant ayant la formule:



20

[0059] Fyrolflex BDP est un bisphénol A bis(diphényl phosphate), disponible dans le commerce chez ICL Industrial Products.

[0060] ECA DEV est un mélange liquide d'anhydrides cycloaliphatiques disponible dans le commerce chez Dixie Chemical Company.

[0061] MXDA (m-xylylenediamine) fait référence au 1,3-bis(aminométhyl) benzène.

[0062] Baxxodur EC 210 est un mélange de diamines cycloaliphatiques contenant principalement du 1,3-diamino-4-méthylcyclohexane et du 1,3-diamino-2-méthylcyclohexane, disponible dans le commerce chez BASF.

5 [0063] Diéthyltoluènediamine (DETDA) est un nom commercial pour un mélange de diamine aromatique contenant principalement du 1,3-diamino-2,6-diéthyl-4-méthylbenzène et du 1,3-diamino-4,6-diéthyl-2-méthylbenzène.

[0064] **Exemple 1:**

10 [0065] Exemples de tests pour les pièces moulées en résine, les stratifiés et les panneaux sandwich. Tous les exemples ont la même configuration de tissu de verre à 2 épaisseurs - carton mousse de ½' (12,7 mm) à ¾' (19,1 mm)- panneaux de verre à 2 épaisseurs; ils ont été durcis à 130-150°C pendant 30 minutes à 2 heures. En ce qui concerne les données exprimées dans le tableau 1 suivant, les processus pour lesquels les données n'ont pas été produites sont représentés par l'abréviation NC pour 'non communiqué'.

15

Tableau 1

Échantillons:	1 Témoin	2 Témoin	3 Témoin	4	5	6	7	8	9
Résine époxy liquide C, % poids	87	0	0	0	0	0	0	0	0
Résine époxy liquide B, % poids	0	0	0	0	0	0	67.2	0	0
Résine époxy liquide A, % poids	0	80	98.5	67.2	62	0	0	0	0
Résine époxy liquide D, % poids	0	0	0	0	0	62	0	97.8	60
Fyrol PMP, % poids	0	0	0	32.3	27	20.7	32.3	0	20
Fyrolflex RDP, % poids	0	0	0	0	10	15.8	0	0	15
Isophorone-	13	20	0	0	0	0	0	0	0

diamine, % poids									
1-Méthyl imidazole, % poids	0	0	1.5	0.5	1	0	0.5	0	0
2-Propyl imidazole, % poids	0	0	0	0	0	1.5	0	2.2	5
Viscosité cP (mPa-s) Du mélange à 60°C de 0-2 h.	NC	NC	NC	NC	NC	200-300	NC	NC	250-900
60 secondes combustion verticale de moulage	Défaut	Défaut	Incapacité de durcir la fonte	OK	OK	OK	OK	Incapacité de durcir la fonte	OK
<u>Détail des stratifiés</u>									
# plis de tissus de verre en stratifié	4	4	NC	4	4	4	NC	NC	4
%Poids résine en stratifié	35-45%	35-45%	NC	35-45%	35-45%	35-45%	NC	NC	35-45%
Densité de fumée du stratifié	Défaut	Défaut	NC	OK	OK	OK	NC	NC	OK
Toxicité de fumée du stratifié	NC	NC	NC	NC	NC	OK	NC	NC	OK
<u>Détails des panneaux sandwich</u>									
%Poids résine dans les plis	NC	NC	NC	NC	NC	40-50%	NC	NC	NC
OSU Test de dégagement de chaleur des panneaux sandwich (taux de dégagement de chaleur maximal kW/m2/chaleur totale dégagée kW min/m ²)	NC	NC	NC	NC	NC	77 / 62	NC	NC	NC

[0066] Le tableau 1 ci-dessus montre la supériorité des échantillons n° 4-7 et 9 de l'invention sur les échantillons de composition témoin 1 et 2 en ce qui concerne les performances de moulage vertical et/ou de densité de fumée stratifiée. De plus, la viscosité à 60°C et la croissance de viscosité lente des compositions 6 et 9 de l'invention à 60°C les rendent très adaptées aux processus d'infusion de résine.

[0067] **Exemple 2**

[0068] Exemples de tests pour des stratifiés fabriqués avec des mélanges de résines contenant des résines époxy multifonctionnelles.

[0069] Les stratifiés dans cet exemple, comme dans l'exemple 1, ont la configuration d'un tissu de verre à 4 plis; ils ont été durcis à 130-150°C pendant 30 minutes à 2 heures. En ce qui concerne les données exprimées dans le tableau 2 suivant, les processus pour lesquels les données n'ont pas été produites sont représentés par l'abréviation NC pour 'non communiqué'.

Tableau 2A

Échantillons	1 Témoin	2 Témoin	3 Témoin	4	10	11
Résine époxy liquide C, % poids	87	0	0	0	0	0
Résine époxy liquide A, % poids	0	80	98.5	67.2	0	0
Résine époxy liquide D, % poids	0	0	0	0	64.23	0
Résine époxy liquide E, % poids	0	0	0	0	0	69.17
Résine époxy liquide F, % poids	0	0	0	0	0	0
Résine époxy liquide G, % poids	0	0	0	0	0	0
Résine époxy solide H, % poids	0	0	0	0	0	0
Fyrol PMP, % poids	0	0	0	32.3	19.76	29.64
Fyrolflex RDP, % poids	0	0	0	0	14.82	0

Isophoronediamine, % poids	13	20	0	0	0	0
1-méthylimidazole, % poids	0	0	1.5	0.5	0	0
2-éthyl-4-méthylimidazole, % poids	0	0	0	0	1.19	1.19
Détails stratifiés						
# plis de tissus de verre en stratifié	4	4	NC	4	4	4
Poids % de résine dans le stratifié	35-45%	35-45%	NC	35-45%	35-45%	35-45%
60 secondes combustion verticale de stratifié	NC	NC	NC	NC	OK	OK
Densité de fumée du stratifié	Défaut	Défaut	NC	OK	OK	OK
Toxicité de fumée du stratifié	NC	NC	NC	NC	OK	NC

Tableau 2B

Échantillons	1 Témoin	2 Témoin	3 Témoin	12	13 (a)	14 (b)	15
Résine époxy liquide C, % poids	87	0	0	0	0	0	0
Résine époxy liquide A, % poids	0	80	98.5	0	0	0	0
Résine époxy liquide D, % poids	0	0	0	48.42	55.34	0	55.34
Résine époxy liquide E, % poids	0	0	0	0	0	0	0
Résine époxy liquide F, % poids	0	0	0	20.75	0	0	0
Résine époxy liquide G, % poids	0	0	0	0	13.83	69.17	0
Résine époxy solide H, % poids	0	0	0	0	0	0	13.83
Fyrol PMP, % poids	0	0	0	29.64	29.64	19.76	29.64
Fyrolflex RDP, % poids	0	0	0	0	0	9.88	0
Isophoronediamine, % poids	13	20	0	0	0	0	0
1-méthylimidazole,	0	0	1.5	0	0	0	0

% poids							
2-éthyl-4-méthyl-imidazole, % poids	0	0	0	1.19	1.19	1.19	0
Détails stratifiés							
# plis de tissus de verre en stratifié	4	4	NC	4	4	4	4
%Poids de résine dans le stratifié	35-45%	35-45%	NC	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%
60 secondes combustion verticale de stratifié	NC	NC	NC	OK	OK	NC	OK
Densité de fumée du stratifié	Défaut	Défaut	NC	OK	OK	OK	OK
Toxicité de fumée du stratifié	NC	NC	NC	NC	NC	OK	NC

[0070] Pour les tableaux 2A et 2B ci-dessus, NC est noté pour les données non disponibles ou non générées, (a) est un cycle de durcissement de 1 heure à 150°C et 0,5 heure à 180°C, et (b) est un cycle de durcissement de 1 heure à 175°C et 1 heure à 180°C.

- 5 [0071] Les données des tableaux 2A et 2B montrent un succès dans la production d'échantillons ignifuges (#12-15) à partir de mélanges contenant des résines époxy multifonctionnelles par le procédé de l'invention.

[0072] **Exemple 3**

- 10 [0073] Exemples de tests pour des stratifiés fabriqués avec des mélanges de résines contenant des anhydrides cycloaliphatiques.

[0074] Les stratifiés dans cet exemple ont été préparés de manière similaire à ceux de l'exemple 1. En ce qui concerne les données exprimées dans le tableau 3 suivant, les processus pour lesquels les données n'ont pas été produites sont représentés par l'abréviation NC pour 'non communiqué'.

15

Tableau 3

Échantillons	16	17	18	19
Résine époxy liquide A, %poids	37.5	44.5	40	40
Fyrol PMP, % poids	15.6	18.5	16.7	16.7
Fyrolflex RDP, % poids	9.4	11.1	10	10

ECA DEV, % poids	37.5	22.2	30	20
2-propylimidazole, % poids	0	3.7	3.3	3.3
4000 MW poly(oxide de propylène) glycol, % poids	0	0	0	10
Détails des stratifiés				
# plis de tissus de verre dans le stratifié	4	4	4	4
Cycle de durcissement	1 hr@150°C	1 hr@150°C	1 hr@150°C	1 hr@150°C 0.5 hr@180°C
%Poids de résine dans le stratifié	35-45%	35-45%	35-45%	35-45%
60 secondes combustion verticale de stratifié	OK	OK	OK	Moyen
Densité de fumée du stratifié	OK	OK	OK	OK
Toxicité de fumée du stratifié	NC	NC	NC	NC

[0075] Les données du tableau 3 montrent un succès dans la production d'échantillons de composition ignifugée (#16-19) à partir de mélanges durcis avec des anhydrides par le procédé de l'invention.

[0076] **Exemple 4**

5 [0077] Exemples de tests pour des stratifiés fabriqués avec des mélanges de résines durcies avec des amines aliphatiques.

[0078] Les stratifiés dans cet exemple, comme dans l'exemple 1, ont la configuration d'un tissu de verre à 4 plis; ils ont été durcis à 150°C pendant 30 minutes. En ce qui concerne les données exprimées dans le tableau 4 suivant, les processus pour lesquels les données n'ont pas été produites sont représentés par l'abréviation NC pour 'non communiqué'.

10

Tableau 4

Échantillons	20	21	22	23	24	25
Résine époxy liquide A, % poids	53.4	53.4	53.4	53.4	53.2	50.9
Fyrol PMP, %poids	22.3	22.3	22.3	22.3	22.2	21.2
Fyrolflex RDP, % poids	13.4	13.4	13.4	13.4	13.3	12.7
m-Xylylènediamine	10.9	10.9	10.9	0	4.6	2.3

(MXDA), % poids						
BASF Baxxodur EC 210, % poids	0	0	0	10.9	4.6	0
DETDA, % poids	0	0	0	0	2.1	0
Isophoronediamine, % poids	0	0	0	0	0	9.1
230-240 masse mol poly(oxide de propylène) diamine, % poids	0	0	0	0	0	3.8
Détails stratifiés						
# plis de tissus de verre dans le stratifié	4	4	4	4	4	4
% Poids de résine dans le stratifié	40.9%	37.0%	34.5%	35-45%	35-45%	35-45%
60 secondes combustion verticale de stratifié	Moyen	Moyen	Moyen	OK	OK	OK
Densité de fumée du stratifié	OK	OK	NC	OK	OK	OK
Toxicité de fumée du stratifié	NC	NC	NC	NC	NC	NC

[0079] Les données du tableau 4 montrent un succès dans la production d'échantillons de composition ignifuge (# 20-22) à partir de mélanges durcis avec des amines aliphatiques par le procédé de l'invention.

[0080] Bien que la présente invention a été décrite et illustrée en référence à des modes de réalisation particuliers, la personne qualifiée dans le domaine appréciera que l'invention soit ouverte à des variations qui ne sont pas nécessairement illustrées ici.

1. Un système de résine époxy constitué essentiellement de :
un mélange de résine époxy constitué essentiellement de:
 - une résine époxy qui est une résine époxy aromatique à base de composés aromatiques choisis dans le groupe constitué par le bisphénol F, le bisphénol A, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le 1,1-dichloro-2,2-bis(4-hydroxyphényl)éthène, novolaques phénoliques, résines phénoliques et leurs combinaisons;
 - un premier agent de durcissement choisi dans le groupe d'un polyarylène alkylphosphonate, un polyarylène arylphosphonate, et leurs combinaisons;
 - un additif époxy monofonctionnel facultatif; et
 - un additif choisi dans le groupe consistant en un composé du phosphore additif, un diluant et des combinaisons de ceux-ci; et
 - un deuxième agent de durcissement choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un groupe imidazole, un composé ayant un cycle imidazole fusionné, une amine et leurs combinaisons.
2. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel le polyarylène alkylphosphonate ou polyarylène arylphosphonate est choisi dans le groupe de poly-(m-phénylène méthylphosphonate), poly-(m-phénylène phénylphosphonate), et leurs combinaisons.
3. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel, s'il est présent, le composé de phosphore additif est choisi dans le groupe consistant en un non-polyarylène phosphonate, un phosphazène, un alkylphosphate, un arylphosphate, un alkylphosphite, un arylphosphite et leurs combinaisons.
4. Système de résine époxy selon la revendication 3, dans lequel le composé de phosphore additif est choisi dans le groupe de diméthyl méthylphosphonate, diéthyl éthylphosphonate, P,P',P'',P,P',P''-hexaméthoxyphosphazène, P,P',P'',P,P',P''-hexaphénoxyphosphazène, diméthylphosphite, diéthyl N, N-bis(2-hydroxyéthyl) aminométhylphosphonate, tributylphosphate, triphénylphosphate, diphenyl méthylphosphonate, diphenyl phénylphosphonate, résorcinol bis (diphénylphosphate), phosphate de triphényle t-butylé, bisphénol A bis (diphényl phosphate), bisphénol F bis (diphényl phosphate) et leurs combinaisons.
5. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel la teneur totale en phosphore est supérieure à 4% en poids du système de résine époxy/mélange de résine époxy.
6. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel, s'il est présent, le diluant est choisi dans le groupe constitué par les monoglycidyléthers d'alcools, les polyglycidyléthers de glycols ou triols ou polyols non aromatiques, les polyglycols, les esters de glycidyle et leurs combinaisons.
7. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel le composé ayant un groupe imidazole est choisi dans le groupe consistant en imidazole, 1-méthylimidazole, 2-méthylimidazole, 2-propylimidazole, 2-éthyl-4-méthylimidazole, 2-phénylimidazole et leurs combinaisons.
8. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel le composé ayant un cycle imidazole fusionné est choisi dans le groupe constitué par le benzimidazole, le toluimidazole et leurs combinaisons.

9. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel l'amine est choisie dans le groupe constitué par l'isophoronediamine, le diméthylaminoéthanol, la dodécyldiméthylamine, la N-méthyl-diéthanolamine et leurs combinaisons.
10. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel le mélange de résine époxy comprend:
 - D'environ 40% en poids à environ 85% en poids de la résine époxy;
 - D'environ 15% en poids à environ 60% en poids du premier agent de durcissement comprenant un polyarylène alkylphosphonate;
 - D'environ 0% en poids à environ 30% en poids d'un composé de phosphore additif; et
 - D'environ 0% en poids à environ 20% en poids d'un diluant, dans lequel le total de tous les composants représente 100% en poids du mélange de résine époxy.
11. Système de résine époxy selon la revendication 1, dans lequel le système de résine époxy comprend:
 - D'environ 60% en poids à environ 99,8% en poids du mélange de résine époxy; et
 - D'environ 0,2% en poids à environ 40% en poids du deuxième agent de durcissement.
12. Un système de résine époxy, constitué essentiellement de:
 - un mélange de résine époxy constitué essentiellement de:
 - une résine époxy qui est une résine époxy aromatique à base de composés aromatiques choisis dans le groupe constitué par le bisphénol F, le bisphénol A, le 1,1-bis (4-hydroxyphényl) éthane, le 1,1-dichloro-2,2-bis (4-hydroxyphényl) éthène, novolaques phénoliques, résines phénoliques et leurs combinaisons; et
 - un premier agent de durcissement choisi dans le groupe d'un polyarylène alkylphosphonate, d'un polyarylène arylphosphonate, et leurs combinaisons; et
 - un deuxième agent de durcissement choisi dans le groupe consistant en un composé ayant un cycle imidazole fusionné, une amine, un anhydride, un mélange d'un composé ayant un groupe imidazole et un ou plusieurs composés ayant un cycle imidazole fusionné, une amine, et un anhydride et leurs combinaisons,
 - dans lequel l'anhydride est choisi dans le groupe constitué par l'anhydride phtalique, l'anhydride succinique, l'anhydride adipique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthylique nadique, et leurs combinaisons; et
 - dans lequel le système de résine époxy est exempt de substances de remplissage.

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR
LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 48903	Date de dépôt : 10/09/2018
Déposant : HEXION INC. and HEXION RESEARCH BELGIUM S.A.	Date d'entrée en phase nationale : 11/03/2020
	Date de priorité: 13/09/2017
Intitulé de l'invention : SYSTÈMES DE RÉSINE ÉPOXY	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C 08K 5/49, C 08K 5/3492	
CPC : C08G 59/3245, C08G 59/36, C08G 59/4071, C08G 59/5073, C08G 59/56, C08G 59/68	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 14/04/2022
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-12
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-12 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-12 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-12 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : WO2011011920 A1

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-12. Par conséquent, l'objet des revendications 1-12 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, un système de résine époxy comprenant: une résine époxy et un premier agent de durcissement choisi dans le groupe d'un polyarylène alkylphosphonate, un polyarylène arylphosphonate, et leurs combinaisons et un second agent de durcissement choisi dans le groupe consistant en un composé ayant une amine.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par une résine epoxy à base de composés aromatiques choisis dans le groupe constitué par le bisphénol F, le bisphénol A, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le 1,1-dichloro-2,2-bis(4hydroxyphényl)éthène, les novolaques phénoliques, les résol phénoliques et leurs combinaisons; et un additif époxy monofonctionnel facultatif; et un additif choisi dans le groupe consistant en un composé du phosphore additif, un diluant et des combinaisons de ceux-ci;

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un système alternatif à celui de D1.

Le document D1 n'enseigne et ni ne suggère un mélange de résine époxy constitué essentiellement d'une résine époxy qui est une résine époxy aromatique à base de composés aromatiques choisis dans le groupe constitué par le bisphénol F, le bisphénol A, le 1,1-bis(4-

hydroxyphényl)éthane, le 1,1-dichloro-2,2-bis(4hydroxyphényl)éthène, les novolaques phénoliques, les résol phénoliques et leurs combinaisons; et/ou un additif époxy monofonctionnel facultatif; et un additif choisi dans le groupe consistant en un composé du phosphore additif, un diluant et des combinaisons de ceux-ci;

L'objet des revendications 1-12 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.