

**Mini dossier**

**Les résines polybenzoxazines et polybismaléimides : des résines « hautes performances » synthétisées à partir de bisphénols**

Des matériaux destinés à des applications « hautes performances » sont susceptibles d'impliquer dans leur synthèse des bisphénols : il s'agit des résines benzoxazine et des résines polybismaléimide.

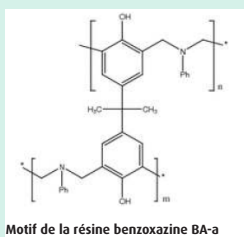
Les résines benzoxazine, ou les polybenzoxazines, sont issues de la polymérisation de monomères benzoxazine, lesquels sont synthétisés essentiellement à partir de formaldéhyde, d'une substance comportant un groupement phénol (telle que le Bisphénol A ou le Bisphénol F) et d'une substance comportant un groupe fonctionnel amine (par exemple l'aniline).

De par leurs **propriétés** (faible viscosité à chaud, température de transition vitreuse élevée, bonne stabilité thermique, bonne résistance mécanique, faible absorption d'eau, faible constante diélectrique, comportement au feu), les résines benzoxazine trouvent des applications « **hautes performances** » dans divers secteurs tels que l'**électronique** (cartes de circuits imprimés), l'**aérospatial** et les **transports** (structures primaires, secondaires<sup>[1]</sup> et panneaux intérieurs d'avions, pièces situées à proximité du moteur).

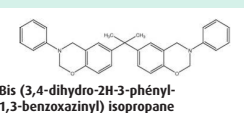
En plein développement, il semble qu'elles n'aient pas encore atteint le niveau de maturité technologique pour un déploiement industriel, mais on peut s'attendre à un développement futur important, notamment dans les applications aéronautiques.

Il existe sur le marché différentes résines benzoxazine à base de bisphénols :

- les résines benzoxazine [BA-a] à base de bisphénol A ;
- les résines benzoxazine [BF-a] à base de bisphénol F ;
- les résines benzoxazine [Boz-BP] et benzoxazine [B-adi] à base de N phényl phénolphtaléine (également de la famille des bisphénols).



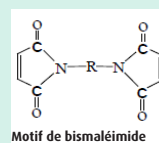
Les résines benzoxazine les plus répandues sont les résines [BA-a], celles-ci sont obtenues par polymérisation d'un monomère synthétisé à partir de BPA : le bis (3,4-dihydro-2H-3-phényl-1,3-benzoxazinyl) isopropane.



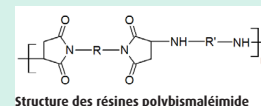
**n°13**

septembre  
2018

Les résines thermodurcissables polybismaléimides (ou résines BMI), de la famille des polyimides, peuvent être obtenues par polymérisation de bismaléimides et de co-monomères réactifs : des amines aromatiques, des composés vinyliques et allyliques, des isocyanates<sup>[2]</sup> et des allylphénols, il peut s'agir d'un dérivé de BPA, à savoir le diallyl bisphénol-A (n°CAS : 1745-89-7), on parle alors de résines BPA-BMI.



Tout comme les résines benzoxazine, les résines polybismaléimides peuvent être destinées à des applications « hautes performances » des secteurs de l'électronique (cartes de circuits imprimés), du transport et de l'aérospatiale (composants à proximité du moteur, structures).



Elles peuvent être utilisées comme matrices pour la production de matériaux composites (avec des fibres de verre ou de carbone) présentant une bonne stabilité thermique, une bonne résistance mécanique même à des températures élevées (leur température de transition vitreuse peut atteindre 280°C), d'excellentes propriétés électriques et une tendance relativement faible à absorber l'humidité.

Les résines benzoxazine et polybismaléimide sont d'un emploi assez récent, et il semble y avoir peu d'activité orientée vers la mise au point de procédés de production sans recours à des molécules de type bisphénol. Toutefois, des recherches sont en cours, concernant les benzoxazines, pour utiliser l'acide phlorétique à la place des dérivés de bisphénol.

**Sources**

<http://healthcare.evonik.com/product/health-care/en/custom-solutions/custom-manufacturing/bismaleimides/>  
<http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg>  
<https://www.compositesworld.com/articles/bmi-and-benzoxazine-battle-for-future-ooa-aerocomposites>  
[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-4451-76-5\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-4451-76-5_1)  
 Trejo-Machin A. et al., "Phloretic acid as an alternative to the phenolation of aliphatic hydroxyls for the elaboration of polybenzoxazine " Green Chemistry, vol. 19, no. 21, pp. 5065-5073, 2017

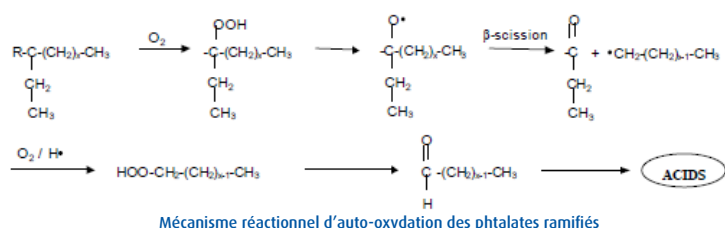
[1] La structure primaire d'un avion est la structure « vitale », c'est à dire l'ossature sans laquelle l'avion ne peut pas voler (couples, longerons, lisses, nervures, supports moteurs, revêtements, ferrures,...). La structure secondaire d'un aéronef est la structure nécessaire mais non indispensable au vol (supports, aménagements et équipements)  
 [2] Il se pourrait que des diisocyanates entrent dans la composition de ce monomère, le risque éventuel de ces substances pour les travailleurs est discuté dans le cadre du règlement européen REACH



## Une alternative au BPA utilisé comme antioxydant pour le PVC et ses plastifiants

Au cours de sa fabrication, de son traitement ou de son utilisation, le PVC souple peut être exposé à de fortes températures et il en est de même pour les plastifiants incorporés au matériau (phtalates, téréphtalates, DINCH...).

Or, en présence d'oxygène, les atomes de carbone tertiaires<sup>[3]</sup> des substances plastifiantes ramifiées peuvent subir une auto-oxydation formant ainsi des acides de faible poids moléculaire n'ayant pas de propriété plastifiante. Privé de plastifiant en quantité suffisante, le PVC perd de sa souplesse, il devient sensible et vulnérable aux sollicitations mécaniques et donc sujet aux fissures, voire aux cassures. D'où la nécessité de stabiliser les plastifiants avec un antioxydant. Cet antioxydant peut être incorporé au PVC lors de sa formulation ou bien être intégré au plastifiant, sa teneur dans le PVC est de l'ordre de 0,3 %.

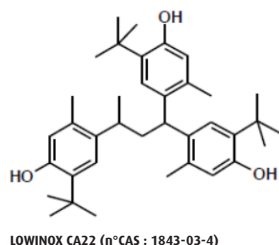


L'antioxydant, en combinaison avec des stabilisants thermiques traditionnels (par exemple des sels contenant de l'étain, ou un mélange calcium/zinc), contribue également à protéger le PVC dans une certaine mesure contre déshydrochloration. Par la même occasion, ceci renforce son pouvoir antioxydant sur les plastifiants car le chlorure d'hydrogène libéré au cours de la déshydrochloration du PVC peut accélérer encore leur décomposition. Il joue aussi le rôle d'inhibiteur de polymérisation afin d'éviter la post-polymérisation du matériau lors de son traitement.

De nos jours, le bisphénol A est l'antioxydant le plus employé pour stabiliser les plastifiants ramifiés. A noter que des antioxydants phénoliques à encombrement stérique sont aussi utilisés dans une moindre mesure. Mais la société Addivant propose le LOWINOX CA22, un antioxydant phénolique à encombrement stérique de formule brute 1,1,3-Tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tbutylphenyl)butane (n°CAS : 1843-03-4) qui pourrait constituer une alternative au BPA pour ces applications.

Selon la société Addivant, le LOWINOX CA22 présente un pouvoir antioxydant plus important que le BPA et les antioxydants phénoliques à encombrement stérique traditionnels : il a été testé sur divers plastifiants avec des résultats probants, dont le TOTM (Tri Octyl Trimellitate N° CAS : 3319-31-1), le Temps d'Oxydation Induit (O.I.T.)<sup>[4]</sup> serait deux à six fois plus important avec le LOWINOX CA22 et ceci avec des niveaux de concentration moindres.

De plus, d'après des tests effectués par la société Addivant, le LOWINOX CA22 limiterait le jaunissement et la décoloration du PVC de façon plus importante que le BPA et les antioxydants phénoliques à encombrement stérique traditionnels.

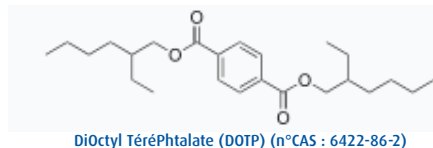


### Sources

[https://polymer-additives.specialchem.com/\\_/media/product-technical-datasheets/polymer-additives/additive/5173-lowinox-ca22.pdf](https://polymer-additives.specialchem.com/_/media/product-technical-datasheets/polymer-additives/additive/5173-lowinox-ca22.pdf)

## Un nouveau site de production de DOTP en Europe

Le DiOctyl Téréphtalate (DOTP également désigné par DEHTP) est un plastifiant pour PVC apte à se substituer à certains phtalates (DEHP, DBP, BBP et DIBP) pour un large éventail d'applications telles que les connecteurs électriques, les *jouets*, les revêtements pour tissu et les revêtements de sol.



Le groupe OXEA, producteur d'oxo-intermédiaires et de dérivés oxo<sup>[5]</sup>, a conclu une coopération avec un partenaire allemand en vue de produire du DOTP en Allemagne. Selon le groupe OXEA, cette unité sera dotée dès 2019 d'une capacité annuelle de production de 60 000 tonnes de DOTP.

### Sources

[http://www.oxea-chemicals.com/fileadmin/Page/Unternehmen/Medien/Unternehmens-News/2017/171201\\_EN\\_OXEA\\_steps\\_up\\_DOTP\\_of-fering\\_in\\_Europe.pdf](http://www.oxea-chemicals.com/fileadmin/Page/Unternehmen/Medien/Unternehmens-News/2017/171201_EN_OXEA_steps_up_DOTP_of-fering_in_Europe.pdf)

## Une nouvelle alternative au PVC pour les masques respiratoires

La société Teknor Apex commercialise la gamme Medalist® d'élastomères thermoplastiques (TPE) aptes à se substituer au PVC souple pour nombreuses applications médicales (tubes à perfusion, cathéters, poches de perfusion, films, câbles et connecteurs d'équipements médicaux, ...).

Ces TPE présentent, selon leur producteur, d'excellentes qualités de flexibilité et reprise élastique, une grande résistance à l'état fondu, une bonne résistance au déchirement et un large choix de type de stérilisation (faisceau d'électrons, gamma, oxyde d'éthylène et autoclave).

Ces élastomères sont exempts de phtalates et BPA et sont produits à partir de réactifs conformes aux normes alimentaires de la FDA. De plus, ces matériaux satisfont aux critères de la norme ISO 10993-5 pour la biocompatibilité.

La société Teknor Apex a ajouté depuis peu une nouvelle série de produits à sa gamme Medalist® en mesure de remplacer le PVC souple : la série Medalist® - 50100 Series TPEs. Cette nouvelle série permet d'ajouter les masques respiratoires et inhalateurs aux applications déjà existantes.

Les TPEs Medalist® - 50100 Series sont, selon la société Teknor Apex, plus résistants à la déformation que le PVC et présentent le même niveau de transparence que ce dernier, ce qui facilite le monitoring des patients.

### Sources

<https://www.teknorapex.com/medalist-medical-tpes-for-face-masks--product-selector-guide>  
<https://www.teknorapex.com/medalist-tpes-for-medical-devices-products-and-uses>

[3] atomes de carbone liés à trois autres atomes de carbone

[4] Temps entre le contact avec l'oxygène et le début de l'oxydation

[5] alcools, polyols, acides carboxyliques, esters spéciaux et amines utilisés pour la production de revêtements, de lubrifiants, de produits cosmétiques et pharmaceutiques, d'arômes et de parfums, d'encre d'imprimerie et de plastiques



### **MEDICA/COMPAMED 2018 à Düsseldorf (Allemagne) du 12 au 15 novembre 2018**

Durant le salon COMPAMED des fabricants internationaux présenteront leurs dernières tendances et innovations en matière de tubes, cathéters, valves, ...

<https://www.medica-tradefair.com/>

### **Salon ALL4PACK à Paris (France) du 26 au 29 novembre 2018**

Le salon « ALL4PACK Paris » réunit les acteurs issus des secteurs de l'alimentaire, de la cosmétique, de la beauté, de la santé, de la pharmacie, de la distribution et des biens de consommation.

<https://www.all4pack.fr/>

### **POLYMERS IN FLOORING à Berlin (Allemagne) du 4 au 5 décembre 2018**

Des innovations dans le domaine des revêtements de sol polymères seront présentées pour des applications résidentielles, commerciales, industrielles, médicales, de sports et loisirs...

[https://www.ami.international/Events/Resources/Programme/Polymers\\_in\\_Flooring\\_EU18.pdf](https://www.ami.international/Events/Resources/Programme/Polymers_in_Flooring_EU18.pdf)