

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 126 421**

②① N° d'enregistrement national : **21 09089**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 75/00 (2020.12), C 08 G 18/09, 18/30, C 08 J 5/04**

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② **Date de dépôt** : 31.08.21.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 03.03.23 Bulletin 23/09.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

⑦① **Demandeur(s)** : SOCIETE NOUVELLE JUXTA Société par actions simplifiée — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : MAMBRE Loup, SGRO Julien et MICHAUD Philippe.

⑦③ **Titulaire(s)** : SOCIETE NOUVELLE JUXTA Société par actions simplifiée.

⑦④ **Mandataire(s)** : Cabinet LAURENT et CHARRAS.

⑤④ **Résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, matériau composite obtenu, procédé de fabrication d'une pièce de structure et pièce de structure obtenue.**

⑤⑦ L'invention concerne une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane dont au moins le premier composant de réaction comportant au moins un isocyanate aliphatique biosourcé, représentant au moins 75% et de préférence au moins 90% en masse dudit premier composant de réaction, pour obtenir après mélange une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane biosourcée à au moins 35% de la masse totale. L'invention concerne aussi un matériau composite à partir de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, renforcé par des charges issues de fibres naturelles, à au moins 5%, de préférence au moins 7,5%, et préférentiellement au moins 10% en masse totale dudit matériau. La résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue et le matériau composite obtenu sont tous deux compatibles avec le procédé RIM pour la fabrication en série de pièces de structure moulées particulièrement légères, résistantes et à faible empreinte carbone.

**FR 3 126 421 - A1**



## Description

### **Titre de l'invention : Résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, matériau composite obtenu, procédé de fabrication d'une pièce de structure et pièce de structure obtenue**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention concerne une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue par réaction d'au moins un premier composant de réaction à base d'isocyanate et d'au moins un second composant de réaction à base d'amine et/ou de polyol.

[0002] L'invention concerne également un matériau composite obtenu à partir de ladite résine, un procédé de fabrication d'une pièce de structure à partir dudit matériau composite et une pièce de structure obtenue par ledit procédé.

#### **Technique antérieure**

[0003] Une des techniques de fabrication, qui consiste à remplir un moule avec une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, ou un matériau composite obtenu à partir de ladite résine, pour obtenir une pièce moulée, est communément connue sous le nom de « Reaction Injection Moulding » et notamment par son acronyme « RIM ». Le procédé RIM permet ainsi d'obtenir des pièces moulées selon un temps de cycle court, avec de très bonnes caractéristiques mécaniques. Le procédé RIM est donc particulièrement avantageux pour la fabrication de pièces moulées en grande série. Les pièces moulées obtenues par le procédé RIM sont utilisées dans une multitude de domaines techniques, tels que l'industrie automobile et aéronautique, la construction navale et ferroviaire, le secteur médical, le secteur du sport, le bâtiment, l'industrie pétrolière et le secteur électrique et énergétique. Toutefois le procédé RIM n'est pas le seul et tout autre procédé de mise en forme et de polymérisation d'une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, ou d'un matériau composite à partir de ladite résine peut être concerné par l'invention.

[0004] Pour la mise en œuvre par le procédé RIM, l'utilisation d'une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, constituée d'au moins une partie isocyanate et d'au moins une partie amine et/ou polyol, est connue depuis de nombreuses années comme étant une technologie fiable, accessible et peu coûteuse.

[0005] De nos jours, la réduction de l'empreinte carbone des activités industrielles et du transport est devenue une préoccupation majeure afin de limiter le réchauffement climatique.

[0006] De nombreuses entreprises se sont engagées vers la neutralité carbone à plus ou moins longue échéance et imposent à leurs fournisseurs des objectifs de réduction de

l'empreinte carbone de leurs produits. C'est le cas en particulier dans le domaine de l'automobile, cité à titre d'exemple.

- [0007] De nombreuses pièces en matières plastiques utilisées dans un véhicule automobile sont fabriquées à partir d'une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane. Il est connu que l'empreinte carbone des pièces moulées par le procédé RIM est importante, depuis la fabrication des matières premières jusqu'à l'obtention de la pièce terminée. En effet, les matières premières utilisées classiquement dans le procédé RIM sont issues du pétrole ou du gaz. Elles nécessitent donc une quantité d'énergie importante pour leur production, et ne sont pas renouvelables. Il en va de même pour les fibres de renfort ajoutées dans ladite résine pour en faire un matériau composite renforcé, qui sont traditionnellement des fibres de verre, des fibres de carbone, etc.
- [0008] L'utilisation de matières premières biosourcées, donc renouvelables, prend alors toute son importance. En remplaçant les matières premières d'origine fossile par des molécules analogues provenant de la biomasse, il est envisageable de réduire l'empreinte carbone de 30 à 50% selon l'origine des matières premières, comme démontré dans une étude récente de Jiahia Zheng et Sangwon Suh de l'université de Californie publiée en Mai 2019 dans le magazine Nature Climate Change (Vol 9 | MAY 374 2019 | 374–378) intitulée « Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics ».
- [0009] Il est donc particulièrement intéressant de développer une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane présentant un taux de matières biosourcées le plus élevé possible. De nombreux amines et polyols biosourcés sont disponibles sur le marché, alors que la sélection d'isocyanates biosourcés est très limitée. De fait, les résines polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthanes biosourcées disponibles à ce jour ne sont que très partiellement biosourcées, puisqu'elles sont synthétisées à partir d'amines et/ou de polyols biosourcés et d'isocyanates issus de ressources fossiles. Parmi les quelques isocyanates biosourcés disponibles commercialement, le pentaméthylène-diisocyanate (PDI) et ses dérivés (par exemple le trimère d'isocyanurate PDI de Covestro® ou de MITSUI®) présentent l'intérêt de contenir un taux de carbone renouvelable très élevé ( $\approx 70\%$ ). Cependant, il s'agit d'isocyanates aliphatiques qui sont principalement utilisés pour des applications de revêtement, comme décrit dans la présentation du Dr. Berta Vega Sánchez lors du symposium NVVT le 26 Janvier 2016 intitulée « The first bio-based diisocyanate and a new building block for PU coatings : PDI », et non pour fabriquer des pièces de structure.
- [0010] En outre, pour le procédé RIM, il est préférable d'utiliser des isocyanates de type diisocyanate aromatique car ils sont plus réactifs que des isocyanates de type diisocyanate aliphatique. Néanmoins, il est possible d'utiliser ces diisocyanates aliphatiques malgré leurs réactivités inférieures dans un procédé RIM, comme décrit dans la publication

US 2010/0305294 A1. Cette publication décrit l'utilisation de trimères du diisocyanate d'hexaméthylène ou du diisocyanate d'isophorone. Cette publication montre l'intérêt pour les diisocyanates aliphatiques, particulièrement sur la tenue au jaunissement dans le temps par rapport aux formules classiques basées sur des diisocyanates aromatiques jaunissant dans le temps. Cependant, les matériaux polyuréthanes obtenus présentent un comportement de type élastomère, caractérisé par leur flexibilité (avec un allongement à rupture supérieur à 80%) et une faible dureté (inférieure à 90 Shore A). Ce comportement les rend inaptes pour des applications structurelles requérant une grande rigidité des pièces moulées destinées au capotage de machines, aux pièces de carrosserie, etc. Cette publication US ne mentionne pas l'utilisation de matières premières biosourcées.

[0011] La publication US 2019/0144593 A1 mentionne l'utilisation de fibres de verre dans un procédé de fabrication de matériaux composites à base de polyisocyanurate pour obtenir des composites légers ayant des propriétés mécaniques élevées, destinés à la fabrication de pièces de structure. Cependant le procédé employé diffère du procédé RIM sur un point important : la température de polymérisation prescrite dans les exemples décrits est supérieure à 150°C pour une durée minimum de polymérisation de 30 minutes contrairement au procédé RIM dans lequel les températures de réticulation dépassent rarement les 100°C pour une durée de polymérisation inférieure à 30 min. De fait, le procédé de fabrication décrit dans cette publication nécessite plus d'énergie et génère des émissions carbone plus importantes que le procédé RIM classique. En outre, les conditions décrites ne sont pas adaptées à la production de pièces moulées à faible empreinte carbone, de surcroît en grande série. D'autre part, les matériaux composites obtenus présentent une densité supérieure à 1,3 g/cm<sup>3</sup>, ce qui conduit à des pièces plus lourdes comparativement à des pièces non renforcées. Enfin aucune propriété mécanique n'a été mesurée car l'objectif principal décrit dans cette publication est la résistance au jaunissement de la matière. Si cette publication mentionne l'utilisation d'une matière première biosourcée (dans deux exemples), elle ne précise aucune limite minimum en matière biosourcée.

[0012] La publication CN102850775 décrit l'utilisation de fibres de bambou comme renfort dans un matériau composite polyuréthane. Cependant la résine polyuréthane utilisée n'est pas d'origine biosourcée, car elle est principalement constituée d'isocyanate aromatique. De plus la quantité de fibres de bambou utilisée est inférieure ou égale à 7,5%, ce qui limite le niveau de renforcement du matériau composite et ne convient pas pour certaines pièces de structure.

[0013] Les solutions actuelles ne sont donc pas satisfaisantes.

### **Exposé de l'invention**

- [0014] La présente invention vise à pallier ces inconvénients en proposant une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane à haute teneur en matières premières biosourcées et un matériau composite obtenu également à haute teneur en matières premières biosourcées, ledit matériau composite pouvant convenir à tout type de procédé de mise en forme et notamment à un procédé RIM pour la fabrication de pièces moulées en série, spécifiquement de pièces de structure à haute résistance mécanique, permettant de réduire significativement l'empreinte carbone des pièces fabriquées, et de confirmer l'intérêt technique, économique et écologique d'intégrer des matières premières biosourcées à la fois dans une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane et dans un matériau composite obtenu à partir de ladite résine.
- [0015] Dans ce but, l'invention concerne une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane du genre indiqué en préambule, caractérisée en ce que ledit premier composant de réaction comporte au moins un isocyanate aliphatique biosourcé, représentant au moins 75% et de préférence au moins 90% en masse dudit premier composant de réaction, en ce que ledit second composant de réaction comporte au moins une diamine ou polyamine biosourcée ou non, ayant 2 ou plus fonctions amines, avec ou sans plastifiant, et/ou un polyol biosourcé ou non, ayant 2 ou plus fonctions hydroxyles, en ce que ledit premier composant de réaction et ledit second composant de réaction sont mélangés selon un rapport NCO/NH<sub>2</sub>+OH entre 0,75 et 1,25 et préférentiellement entre 0,9 et 1,1, et en ce que ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue après mélange est biosourcée à au moins 35% de la masse totale.
- [0016] Dans une forme de réalisation préférée de l'invention, ledit premier composant de réaction comporte un isocyanate aliphatique biosourcé représentant 100% en masse dudit premier composant de réaction, qui peut être avantageusement un trimère du diisocyanate de pentaméthylène biosourcé.
- [0017] Selon les variantes de réalisation, ledit premier composant de réaction peut comporter en outre au moins un ou plusieurs diisocyanates, représentant au plus 25% et préférentiellement au plus 10% en masse du premier composant de réaction, choisi dans le groupe comprenant le pentaméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le diisocyanate d'ester éthylique de L-lysine, l'isophorone diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylméthane, le 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène, le 2-4-diisocyanate de toluène, le 2-6-diisocyanate de toluène, le 1,4-Bis(isocyanatométhyl) cyclohexane, le meta-xylylene diisocyanate, le tetraméthylxylylene diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le 1,5-naphtalene diisocyanate, les trimères, biurets, allophanates ou uretdiones issus des diisocyanates.
- [0018] En fonction de la résine souhaitée, ledit second composant de réaction peut comporter au moins une diamine ou une polyamine ayant 2 ou plus fonctions amines, une masse molaire inférieure à 1000 g/mol, et de préférence comprise entre 100 et 500

g/mol, et représentant au plus 80% et de préférence au plus 65% en masse dudit second composant de réaction. Dans ce cas, ledit second composant de réaction peut comporter en outre un plastifiant, mélangé à au moins une diamine ou polyamine, biosourcé ou non, représentant au plus 60%, de préférence au plus 50% et préférentiellement au plus 45% en masse dudit second composant de réaction.

- [0019] En fonction de la résine souhaitée, ledit second composant peut comporter au moins un polyol biosourcé ou non, ayant 2 ou plus fonctions hydroxiles, représentant au moins 10% et de préférence au moins 25% en masse dudit premier composant de réaction, choisi dans le groupe comprenant le polyéther, le polyester, le polycaprolactone, le polytétrahydrofurane, le polyéther et le polyester combinés, ayant une masse molaire comprise entre 50 et 4000 g/mol, de préférence entre 100 et 2000 g/mol et préférentiellement entre 150 et 1000 g/mol, et représentant au moins 10% et préférentiellement au moins 25% en masse totale du second composant de réaction.
- [0020] En variante, ledit second composant de réaction peut comporter en outre au moins un diol biosourcé représentant au moins 10% et de préférence au moins 15% en masse dudit second composant de réaction.
- [0021] Selon les variantes de réalisation, ledit second composant de réaction peut comporter en outre un catalyseur à base de métal choisi dans le groupe comprenant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, de l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison.
- [0022] Optionnellement, ledit second composant de réaction peut également comporter au moins un additif choisi parmi un absorbeur de rayonnement ultra-violet à hauteur de 0,1% à 4% en masse, un stabilisateur de lumière à hauteur de 0,1% à 2% en masse, et optionnellement au moins un additif complémentaire choisi parmi un absorbeur d'humidité à hauteur de 0,1% à 3% en masse, un anti-mousse dans une quantité inférieure à 0,2% en masse, un antioxydant à hauteur de 0,1% à 2% en masse, un colorant dans une quantité inférieure à 2% en masse.
- [0023] Pour atteindre le but fixé, l'invention concerne également un matériau composite obtenu par mélange de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane et de charges de renfort, caractérisé en ce que lesdites charges de renfort représentent au moins 15% et de préférence au moins 20% en masse du second composant de réaction de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, ou au moins 5%, de préférence au moins 7,5%, et préférentiellement au moins 10% en masse totale dudit matériau composite.
- [0024] Préférentiellement, lesdites charges de renfort sont issues de fibres naturelles choisies dans le groupe comportant des fibres de bambou, de bois, de sisal, de lin, de chanvre, de cellulose, prises seules ou mélangées entre au moins deux d'entre-elles,
- [0025] Le but de l'invention est également atteint par un procédé de fabrication d'une pièce

de structure à partir de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane ou dudit matériau composite, dans lequel la polymérisation de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane ou dudit matériau composite s'effectue lors d'un procédé de fabrication RIM dans un moule à température ambiante, ou à température comprise entre 30°C et 110°C et préférentiellement comprise entre 40°C et 90°C.

[0026] Dans ce cas, la durée nécessaire à la polymérisation peut être inférieure à 5 minutes, préférentiellement inférieure à 3 minutes, et le temps de démoulage de la pièce de structure obtenue peut être inférieur à 30 minutes et préférentiellement inférieur à 20 minutes.

[0027] L'invention concerne enfin une pièce moulée obtenue par ledit procédé de fabrication, caractérisée en ce qu'elle constitue une pièce de structure ayant une densité inférieure à 1,3 g/cm<sup>3</sup>, une dureté supérieure ou égale à 70 Shore D, et une faible empreinte carbone avec un taux de matières biosourcées d'au moins 35% de la masse totale de ladite pièce.

### **Description des modes de réalisation**

[0028] Il a été découvert de manière surprenante et inattendue la possibilité de fabriquer des résines polyurées, polyurée-uréthanes ou polyuréthanes dites biosourcées, qui permettent d'atteindre des caractéristiques globalement similaires voire supérieures aux résines polyurées, polyurée-uréthanes ou polyuréthanes classiques, telles que celles employées pour le procédé RIM, contrairement à ce que l'homme de l'art pouvait s'attendre compte tenu d'une part de la faible réactivité des isocyanates aliphatiques et d'autre part de la difficulté voire de l'impossibilité d'atteindre des propriétés mécaniques élevées pour pouvoir fabriquer des pièces de structure notamment par le procédé RIM.

[0029] La résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane selon l'invention est réticulée grâce à des fonctions isocyanates primaires et secondaires. La résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane est obtenue grâce aux mélanges de deux produits de réaction, à savoir un premier composant de réaction à base d'isocyanate et un second composant de réaction à base d'amine et/ou de polyol, tels que décrits ci-après.

[0030] Le premier composant de réaction de la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane est totalement ou partiellement biosourcé. Le trimère du diisocyanate de pentaméthylène biosourcé est le composant majoritaire du premier composant de réaction. Il représente au moins 75% de la masse du premier composant de réaction, et de préférence au moins 90% en masse. Il peut être utilisé seul et représenté 100% de la masse du premier composant de réaction, ou mélangé avec un ou plusieurs diisocyanates parmi lesquels, à titre d'exemple, le pentaméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le diisocyanate d'ester éthylique de L-lysine,

l'isophorone diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, le 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène, le 2-4-diisocyanate de toluène, le 2-6-diisocyanate de toluène, le 1,4-Bis (isocyanatomethyl) cyclohexane, le meta-xylylene diisocyanate, le tetramethyl xylylene diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le 1,5-naphtalene diisocyanate. Les trimères, biurets, allophanates ou uretdiones issus des diisocyanates peuvent être utilisés. Les diisocyanates représentent au plus 25%, et préférentiellement au plus 10% en masse du premier composant de réaction.

[0031] Le second composant de réaction selon l'invention contient :

(a) pour une résine polyurée, au moins une diamine ou polyamine, biosourcée ou non, ayant 2 ou plus fonctions amines, avec ou sans plastifiant;

(b) pour une résine polyurée-uréthane, un mélange d'au moins une diamine ou polyamine, biosourcée ou non, ayant 2 ou plus fonctions amines, et d'au moins un polyol, biosourcé ou non, ayant 2 ou plus fonctions hydroxyles; et

(c) pour une résine polyuréthane, au moins une partie polyol pouvant comporter un ou plusieurs polyols, biosourcés ou non.

[0032] Les matières entrant dans le second composant de réaction des trois types de résine (a), (b) et (c) identifiées ci-dessus, sont détaillés ci-après, en spécifiant par les lettres (a), (b) et (c) s'ils entrent dans l'une et/ou l'autre desdites résines.

[0033] (a) et/ou (b) Les diamines ou polyamines utilisées peuvent être biosourcées ou non, ont généralement des poids moléculaires de 100 à 500 g/mol et contiennent de préférence exclusivement des groupes amino primaires ou secondaires (de préférence primaires) liés aromatiquement. Les diamines préférées ont des substituants alkyles dans au moins une position qui est en ortho par rapport aux groupes amino. Les diamines les plus préférées sont celles dans lesquelles au moins un substituant alkyle est présent en position ortho par rapport au premier groupe amino et deux substituants alkyles sont situés en position ortho par rapport au deuxième groupe amino, chaque substituant alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone. Il est particulièrement préféré d'utiliser de tels composés dans lesquels un substituant éthyle, n-propyle, isopropyle, t-butyle et/ou méthylthio est présent en au moins une position ortho aux groupes amino et éventuellement des substituants méthyle en d'autres positions ortho à l'amino groupes. Des exemples spécifiques d'amines préférées comprennent le 2,4-diaminomésitylène, le 1,3,5-triéthyl-2,4-diaminobenzène, le 1,3,5-triisopropyl-2,4-diaminobenzène, 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine, 3,5-diethyltoluene-2,6-diamine, 4,6-diméthyl-1-2-éthyl-1,3-diaminobenzène, 3,5,3',5'-tétraéthyle -4,4'-diaminodiphényl méthane, 3,5,3'5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphényl méthane, 3,5-diéthyl-3,5'-di-isopropyl-4,4'-diaminodiphényl méthane, 3, 5-diméthylthio-2,

6-toluenediamine, 3, 5-dimethylthio-2, 4-toluenediamine, la t-butyl toluènediamine. Il entre également dans le cadre de cette invention d'utiliser des matériaux d'allongement de chaîne aminé aliphatique, bien que les amines aliphatiques ne soient pas préférées. Les diamines précitées peuvent bien entendu également être utilisées sous forme de mélanges. Il est particulièrement préféré d'utiliser le 3, 5-dimethylthio-2, 4-toluenediamine ou un mélange de ce composé avec le 3, 5-dimethylthio-2, 6-toluenediamine. Le second composant de type diamine ou polyamine dans le procédé de la présente invention est de préférence utilisé en quantité d'au plus 80 % en masse, le plus préférablement d'au plus 65 % en masse du second composant de réaction.

[0034] Les plastifiants, éventuellement mélangés aux diamines ou polyamines, peuvent être biosourcés ou non, et représenter au plus 60%, de préférence au plus 50% et préférentiellement au plus 45% en masse du second composant de réaction. Les plastifiants appropriés sont en particulier les esters d'acide carboxylique, tels que les phtalates, en particulier, le phtalate de benzyle et de n-butyle, le phtalate de diisononyle (DINP), le phtalate de diisodécyle (DIDP) ou le phtalate de di(2-propylheptyle) (DPHP), les phtalates hydrogénés, en particulier le phtalate de diisononyle hydrogéné ou le diisononyl cyclohexane-1,2 -dicarboxylate (DINCH), téréphtalates, notamment dioctyl téréphtalate, trimellitates, adipates, notamment dioctyl adipate, azélates, sébacates, benzoates, éthers de glycol, esters de glycol, esters d'acide organique phosphorique ou sulfonique, esters d'isosorbide, polybutènes, polyisobutènes, ou plastifiants dérivés de graisses ou d'huiles naturelles, en particulier huile de soja ou huile de lin époxydée.

[0035] (b) et/ou (c) Les polyols utilisés peuvent être biosourcés ou non, et ont une fonctionnalité hydroxyle égale ou supérieure à deux, à savoir 2 ou plus fonctions hydroxyles. Ils peuvent également contenir des fonctions amines de type secondaire et/ou tertiaire. Ces polyols peuvent être de type polyéther, polyester, polycaprolactone, polytétrahydrofurane ou tout autre type connu. De préférence, les polyols sont de type polyéther, polyester, ou les deux à la fois. Le ou les polyols ont une masse molaire comprise entre 50 et 4000 g/mol, de préférence entre 100 et 2000 g/mol, et préférentiellement entre 150 et 1000 g/mol, et représentent au moins 10%, et préférentiellement au moins 25% en masse totale du second composant de réaction. Il est préférablement utilisé des polyethers polyols biosourcés qui comprennent le poly triméthylène éther glycol produit par réaction de polycondensation du 1,3-propanediol dérivé d'un composant végétal. Il est préférablement utilisé des polyesters polyols biosourcés qui comprennent un polyester polyol d'origine végétale, pour être plus précis, des polyester polyols d'huile végétale obtenus par réaction de condensation d'acide hydroxycarboxylique tel qu'un acide gras d'huile végétale contenant un groupe hydroxyle (par exemple, un acide gras d'huile de ricin contenant de l'acide ricinoléique, de l'huile de ricin hydrogénée acide gras contenant de l'acide 12-hydroxystéarique, etc.) en utilisant

le polyol de bas poids moléculaire décrit ci-dessus comme initiateur dans des conditions connues. Des exemples de polyol aminés comprennent les polyols préparés par alcoxylation d'un ou plusieurs initiateurs d'amine avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène tels que l'oxyde d'éthylène et/ou de propylène. Dans le cadre de l'invention, il est préférablement utilisé des polyols aminés biosourcés qui comprennent les polyols synthétisés par exemple à partir d'huile de colza par la méthode de transamidation/transestérification avec une alcanolamine polyfonctionnelle. Ils contiennent des groupes fonctionnels amine secondaire et/ou tertiaire et hydroxyle primaire. Ces polyols peuvent être utilisés seuls ou en combinaison de deux ou plus.

- [0036] Optionnellement, on peut ajouter à ces polyols, un diol biosourcé. Plus précisément, le diol biosourcé est un dianhydrohexitol composé hétérocycliques obtenus par double déshydratation d'hexitols tels que le mannitol et le sorbitol. A titre d'exemple, les 1,4- et 3,6-dianhydrohexitols, connus sous les noms d'isosorbide, isoidide et isomannide sont préférentiellement utilisés. Le diol biosourcé représente au moins 10%, et préférentiellement au moins 15% en masse totale du second composant de réaction.
- [0037] Optionnellement, le second composant de réaction peut contenir un catalyseur pour permettre un démoulage des pièces avec un temps de cycle rapide. Les fonctions isocyanates du premier composant de réaction réagissent avec les groupes hydroxyles et/ou amines du second composant de réaction sous l'influence du catalyseur pour former des liaisons urées et/ou uréthanes. On choisira un catalyseur conventionnel, reconnu dans l'état de l'art pour son usage dans les polyuréthanes, comme un catalyseur à base de métal choisi dans le groupe comportant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison, cette liste n'étant pas exhaustive. On préférera un catalyseur à base d'étain, notamment les composés du dibutylétain, et de manière préférentielle le diacétate de dibutylétain ou le dilaurate de dibutylétain. Le catalyseur est inclus à hauteur d'au moins 200 ppm et d'au plus 5000 ppm du second composant de réaction et préférentiellement à plus de 300 ppm.
- [0038] Optionnellement, le second composant de réaction peut inclure divers additifs. Par exemple, des anti-mousses peuvent être utilisés pour améliorer l'aspect final de ladite résine. Les anti-mousses généralement reconnus dans l'état de l'art sont convenables pour l'invention, tels qu'à titre d'exemple ceux commercialisés sous la marque BYK066N, sans que cet exemple ne soit limitatif. La quantité d'anti-mousse dans le second composant de réaction est préférentiellement comprise entre 0,05 et 2% en masse.
- [0039] Il est également possible d'ajouter un absorbant d'humidité. Il contribue à la bonne formation de ladite résine en captant l'humidité pouvant être contenue dans l'amine et/ou le polyol et ainsi réduire l'action de l'humidité sur l'isocyanate (telle que la

formation de bulles liées au dégagement de dioxyde de carbone) lors de la réaction de polymérisation. Les absorbeurs d'humidité généralement reconnus dans l'état de l'art sont convenables pour l'invention, tels qu'à titre d'exemple, ceux commercialisés sous la marque Siliporite SA 1720 sans que cet exemple ne soit limitatif. La quantité d'absorbeur d'humidité dans le second composant de réaction est préférentiellement inférieure à 2% en masse.

- [0040] De plus, d'autres additifs peuvent éventuellement être intégrés dans le second composant de réaction comme des colorants, des anti-oxydants, des stabilisateurs de lumière (HALS). Les produits conventionnels de ces catégories d'additifs reconnus dans l'état de l'art peuvent convenir dans l'invention pour améliorer les propriétés finales de ladite résine. Les colorants sont préférentiellement inclus dans le second composant de réaction entre 0,1 et 2% en masse, les anti-oxydants entre 0,1 et 2% en masse et les stabilisateurs de lumière (HALS) entre 0,1 et 2% en masse.
- [0041] Le premier composant de réaction et le second composant de réaction sont combinés pour former un mélange ayant un ratio NCO/(NH<sub>2</sub>+OH) (nombre de fonctions isocyanates/nombres de fonctions amines primaires et hydroxyles) entre 0,75 et 1,25 et préférentiellement entre 0,9 et 1,1.
- [0042] La polymérisation de la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue peut être effectuée dans tout type de procédé de fabrication de pièces par moulage, injection, extrusion, thermoformage, surmoulage, etc. De préférence, la polymérisation de la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue s'effectue selon le procédé RIM dans un moule à température ambiante ou à température comprise entre 30°C et 110°C et préférentiellement comprise entre 40°C et 90°C. De plus, la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue est très réactive, puisque son temps de travail (durée nécessaire à la polymérisation) est inférieur à 5 minutes, préférentiellement inférieur à 3 minutes, et son temps de démoulage est inférieur à 30 minutes et préférentiellement inférieur à 20 minutes.
- [0043] La résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane selon l'invention ainsi polymérisée est avantageusement biosourcée au moins à 35% en masse.
- [0044] La résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane selon l'invention peut être renforcée par l'ajout de charges pour obtenir un matériau composite présentant des propriétés mécaniques augmentées. Les charges de renfort convenant à l'invention peuvent correspondre à celles connues par l'homme de l'art. On choisira préférentiellement des fibres naturelles organiques et inorganiques, seules ou en mélange, pouvant se présenter sous la forme de poudres ou de fibres. Par fibre, on entend un matériau dont le facteur de forme, c'est-à-dire la longueur divisée par le diamètre, est supérieur à 5, de préférence supérieur à 20, et préférentiellement supérieur à 100. Par poudre, on entend un matériau dont le facteur de forme est inférieur à 5. Les fibres na-

turelles inorganiques qui conviennent à l'invention sont, par exemple, les fibres de verre, les fibres de basalte, les fibres de roche. Les fibres naturelles organiques qui conviennent à l'invention sont, par exemple, les fibres de lin, les fibres de chanvre, les fibres de bois dur ou tendre, les fibres de cellulose, les fibres de sisal, les fibres de bambou ainsi que toutes les fibres issues du monde végétal terrestre et aquatique, et du monde animal. Les fibres choisies peuvent avoir un diamètre inférieur à 0.5 mm, de préférence inférieur à 0.3 mm, et préférentiellement inférieur à 0.05 mm. Les fibres peuvent avoir une teneur en eau inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5%, et préférentiellement inférieure à 1%.

[0045] Dans un mode préféré de l'invention, les charges de renfort sont constituées de fibres naturelles choisies dans le groupe comportant les fibres de bambou, de bois, de sisal, de lin, de chanvre, de cellulose, prises seules ou mélangées entre au moins deux d'entre-elles. Le pourcentage des charges de renfort en masse dans le matériau composite de l'invention est supérieur à 5%, de préférence supérieur à 7,5%, et préférentiellement supérieur ou égal à 10%. Les charges de renfort peuvent être ajoutées et mélangées indépendamment dans le premier composant de réaction et/ou le second composant de réaction. De préférence, les charges de renfort sont ajoutées et mélangées dans le second composant de réaction, et représentent au moins 15% et de préférence au moins 20% en masse dudit second composant de réaction, sans que cet exemple ne soit limitatif.

[0046] Formule(s) de base

Il n'existe pas une, mais plusieurs formules de base, en fonction des caractéristiques mécaniques finales désirées. Cependant, les principes de formulation restent les mêmes quelles que soient les modifications apportées. Comme décrit précédemment, il faut un premier composant de réaction à base d'isocyanate et un second composant de réaction à base d'amine et/ou de polyol pour former la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane selon l'invention. C'est en mélangeant une quantité définie de chaque composant de réaction que l'on obtient une résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, ce rapport de mélange est variable selon la formule utilisée.

[0047] Formule de base de la résine polyurée seule correspondant à l'exemple 1 [Table 1] :

- 1 - Formulation du premier composant de réaction à base d'isocyanate :
  - 100 g de trimère du diisocyanate de pentaméthylène sont directement conditionnés.
- 2 - Formulation du second composant de réaction à base d'amine et de plastifiant :
  - 55 g de Dimethylthiotoluenediamine de masse molaire 214 sont ajoutés dans un réacteur ainsi que 44,9 g de Santicizer S261A (plastifiant),
  - 0,1 g de BYK066N (2,6-diméthylheptan-4-one) est ajouté dans le réacteur,
  - Le mélange est agité pendant 4h sous vide,
  - Puis le produit est conditionné.

- [0048] Formule du matériau composite correspondant à l'exemple 40 [Table 3] :
- 1 - Formulation du premier composant de réaction à base d'isocyanate :
    - 100 g de trimère du diisocyanate de pentaméthylène sont directement conditionnés.
  - 2 - Formulation du second composant de réaction à base d'amine, de polyol et de fibres naturelles :
    - 44 g de Dimethylthiotoluenediamine de masse molaire 214 sont ajoutés dans un réacteur ainsi que 20,72 g de Sovermol 1102 (polyol biosourcé) ayant une fonctionnalité de 2,1 et de type polyéther branché polyester de masse molaire 512,
    - 2,97 g de Siliporite SA 1720 (zéolithes), 0,22 g de BYK066N (2,6-diméthylheptan-4-one) et 0,09 g de dilaurate de dibutylétain sont ajoutés dans le réacteur,
    - Le mélange est agité pendant 1h sous vide,
    - 17 g de fibres de bambou BF30 sont ajoutées dans le réacteur,
    - Le mélange est agité pendant 4h sous vide,
    - Puis le produit est conditionné.
- [0049] Méthodes de test
- Les méthodes détaillées ci-dessous pour relever les paramètres pertinents sont utilisées pour caractériser les exemples conformément à l'invention. Il est convenu que par « conditions normales de température et d'humidité relative », on entend une température de 23°C et une humidité relative inférieure à 50%. Si les conditions ne sont pas précisées alors il est convenu que les essais sont réalisés dans les conditions normales de température et d'humidité relative.
- [0050] Détermination des caractéristiques mécaniques en flexion par machine de traction
- Les caractéristiques mécaniques en flexion, telles que l'allongement, la contrainte ainsi que le module en flexion, sont déterminées par un test de flexion en trois points selon la norme NF EN ISO 178 sur une machine de traction MTS. Les valeurs indiquées sont les moyennes de 5 mesures.
- [0051] Détermination de la dureté
- La dureté Shore D est mesurée selon la norme DIN EN ISO 868 à l'aide d'un duromètre Shore D Bareiss.
- [0052] Détermination de la densité
- La densité des pièces polyuréthanes obtenues après polymérisation est mesurée selon la norme DIN EN ISO 1183-1.
- [0053] Tableaux comparatifs
- [0054] [Table 1] Caractérisation de la résine polyurée pure et renforcée par des charges issues de fibres naturelles

	Exemple	Exemple	Exemple	Exemple	Exemple	Exemple
--	---------	---------	---------	---------	---------	---------

	1	2	3	4	15	16
<b>1<sup>er</sup> composant de réaction (grammes) à base d'isocyanate</b>						
Desmodur eco N 7300	100	100	100	100	100	100
<b>2<sup>ème</sup> composant de réaction (grammes) à base d'amine et de plastifiant</b>						
Ethacure 300	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
Santicizer 261 A	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9	44.9
BYK066 N	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Renfort	-	10	20	30	40	50
<b>Résultats</b>						
% Renfort total	-	4.8	9.1	13.0	16.7	20.0
% Carbone Biosourcé total	35	38	41	43.5	46	48
Dureté (Sh D)	75	75	76	76	78	75
Contrainte à rupture en flexion (MPa)	62	65	58	50	47	45
Module flexion (MPa)	1948	2268	2313	2316	2414	2461
Densité	1.19	1.22	1.22	1.19	1.21	1.18

[0055] L'exemple 1 décrit une résine polyurée pure et les exemples 2, 3, 4, 15 et 16 décrivent différents matériaux composites obtenus à partir de la résine polyurée pure de l'exemple 1 à laquelle des charges de renfort ont été ajoutées.

[0056] [Table 2] Influence des charges de renfort issues de fibres naturelles

Exemple	Renfort	Forme	% massique de renfort dans le 1 <sup>er</sup> composant/total	Contrainte à rupture en flexion (MPa)	Module de flexion (MPa)	Dureté (Sh D)	Densité	% Carbone Biosourcé total
Exemple 1	-	-	-	62	1948	75	1.19	35.0
Exemple	HAH0 120	Poudre	9.1/4.8	65	2268	75	1.22	38.1

2	/f							
Exemple 3	HAHO 120 /f	Poudre	16.7/9.1	58	2313	76	1.22	40.9
Exemple 4	HAHO 120 /f	Poudre	23.1/13.0	50	2316	76	1.19	43.5
Exemple 5	HAHO 150-30	Poudre	9.1/4.8	55	2148	76	1.24	38.1
Exemple 6	HAHO 150-30	Poudre	16.7/9.1	48	2276	75	1.21	40.9
Exemple 7	HAHO 150-30	Poudre	23.1/13.0	47	2354	76	1.18	43.5
Exemple 8	WEHO 120/f	Poudre	9.1/4.8	59	2247	76	1.22	38.1
Exemple 9	WEHO 120/f	Poudre	16.7/9.1	50.0	2340	77	1.18	40.9
Exemple 10	WEHO 250/f	Poudre	9.1/4.8	60.0	2192	75	1.20	38.1
Exemple 11	WEHO 250/f	Poudre	16.7/9.1	52	2225	76	1.18	40.9
Exemple 12	HM30	Poudre	9.1/4.8	67	2157	76	1.22	38.1
Exemple 13	HM30	Poudre	16.7/9.1	59	2374	76	1.22	40.9
Exemple 14	HM30	Poudre	23.1/13.0	48	2435	77	1.25	43.5
Exemple 15	HM30	Poudre	28.6/16.7	47	2414	78	1.21	45.8
Exemple 16	HM30	Poudre	33.3/20.0	45	2461	75	1.18	48.0
Exemple 17	HM75	Poudre	9.1/4.8	63	2159	75	1.22	38.1
Exemple 18	HM75	Poudre	16.7/9.1	54	2261	77	1.23	40.9
Exemple	HM75	Poudre	23.1/13.0	56	2417	76	1.22	43.5

19								
Exemple 20	HM75	Poudre	28.6/16.7	52	2590	77	1.24	45.8
Exemple 21	HM90	Poudre	9.1/4.8	59	2167	77	1.23	38.1
Exemple 22	HM90	Poudre	16.7/9.1	58	2387	76	1.23	40.9
Exemple 23	HM90	Poudre	23.1/13.0	55	2363	77	1.18	43.5
Exemple 24	HM90	Poudre	28.6/16.7	50.0	2430	76	1.21	45.8
Exemple 25	BF30	Poudre	9.1/4.8	45	2167	75	1.22	38.1
Exemple 26	BF30	Poudre	16.7/9.1	58	2296	77	1.20	40.9
Exemple 27	BF30	Poudre	23.1/13.0	59	2444	76	1.24	43.5
Exemple 28	BF30	Poudre	28.6/16.7	52	2466	76	1.25	45.8
Exemple 29	BF75	Poudre	9.1/4.8	69	2144	75	1.21	38.1
Exemple 30	BF75	Poudre	16.7/9.1	59	2246	76	1.22	40.9
Exemple 31	BF75	Poudre	23.1/13.0	61	2405	75	1.22	43.5
Exemple 32	BF75	Poudre	28.6/16.7	58	2436	75	1.23	45.8
Exemple 33	BF90	Poudre	9.1/4.8	67	2169	76	1.20	38.1
Exemple 34	BF90	Poudre	16.7/9.1	51	2319	76	1.21	40.9
Exemple 35	BF90	Poudre	23.1/13.0	51	2446	76	1.21	43.5
Exemple	BF300	Fibre	9.1/4.8	65	2190	76	1.23	38.1



<b>2<sup>ème</sup> composant de réaction (grammes) à base d'amine et de polyol</b>								
Ethacure 300	44.0	29.56	44.0	30.0	47.7	44.0	34.4	34.4
Sovermol 1102	20.56	20.0	20.72	20.54	-	20.72	50.22	50.22
Velvetol H1000	-	-	-	-	20	-	-	-
Isosorbide	-	10.0	-	10.0	-	-	-	-
BYK066 N	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.22	0.22
Siliporite SA 1720	-	-	2.97	-	2.50	2.97	1.90	1.90
Dabco T12 N	0.22	0.22	0.09	0.22	0.09	0.09	0.30	0.30
BF30	-	-	17	3.3	12.5	17	-	23
<b>Résultats</b>								
% Biosourcé total	52.4	60.0	56.0	60.7	56.0	56.0	58.9	63.3
Dureté (Sh D)	75	77	83	75	80	83	75	79
Densité	1.18	1.20	1.18	1.21	1.15	1.18	1.14	1.16

[0059] Les exemples 39,41 et 45 démontrent qu'il est possible d'obtenir des pièces polyuréthane biosourcées à plus de 60%, renforcées ou non, ayant des duretés élevées et une densité similaire à des pièces polyuréthane classiques. Ces matériaux, grâce à un taux de carbone biosourcé très élevé, jamais atteint jusqu'alors, permettent une réduction significative de l'empreinte carbone des pièces produites avec ces matériaux. Il est également intéressant de pouvoir varier le taux de charges de renfort en fonction de l'application visée. Les matériaux non chargés présentent en outre une très grande transparence qui peut être nécessaire et avantageux pour certaines applications.

[0060] [Table 4] Matières utilisées

<b>Désignation</b>	<b>Description</b>	<b>Taux de Carbone</b>
--------------------	--------------------	------------------------

		<b>biosourcé</b>
Desmodur eco N 7300	Trimère du diisocyanate de penta-méthylène biosourcé	70%
Stabio D-370 N	Trimère du diisocyanate de penta-méthylène biosourcé	70%
Stabio D-376 N	Trimère du diisocyanate de penta-méthylène biosourcé	70%
Ethacure 300	Dimethylthiitoluenediamine	0%
Sovermol 1102	Polyol polyéther branché polyester biosourcé	>80%
Velvetol H1000	Polyol polyéther biosourcé	100%
Isosorbide	Diol cycloaliphatique biosourcé	100%
Dabco T12 N	Dilaurate de dibutylétain	0%
Siliporite SA 1720	Zéolithe	N/A
Santicizer S261 A	Plastifiant	0%
Dabco T-12N	Dilaurate de dibutylétain	0%
BYK066 N	Agent débullant	0%
HAHO 120/f	Poudre de bois dur de granu-lométrie 120µm	100%
HAHO 150-30	Poudre de bois dur de granu-lométrie entre 150 et 30µm	100%
WEHO 120/f	Poudre de bois tendre de granu-lométrie 120µm	100%
WEHO 250/f	Poudre de bois tendre de granu-lométrie 250µm	100%
HM30	Poudre d'hémilcellulose de gra-nulométrie 30µm	100%
HM75	Poudre d'hémilcellulose de gra-nulométrie 75µm	100%
HM90	Poudre d'hémilcellulose de gra-nulométrie 90µm	100%
BF30	Poudre de bambou de granu-lométrie 30µm	100%

BF75	Poudre de bambou de granulométrie 75µm	100%
BF90	Poudre de bambou de granulométrie 90µm	100%
BF300	Poudre de bambou de granulométrie 300µm	100%

- [0061] Les matières listées dans le [Table 4] correspondent à celles utilisées dans les exemples 1 à 45 décrits ci-dessus, mais ne sont pas exhaustives et toutes autres matières correspondantes ou équivalentes peuvent convenir.
- [0062] Les résines polyuréées, polyurée-uréthanes et polyuréthanes de l'invention ainsi que les matériaux composites de l'invention sont particulièrement adaptés pour être mis en œuvre dans un procédé de fabrication RIM (Reaction Injection Moulding). En outre, l'invention répond aux buts fixés de réduire fortement l'empreinte carbone des pièces moulées obtenues notamment par le procédé RIM, car elles comprennent des matières premières biosourcées à hauteur minimum de 35% en masse totale, le matériau composite comportant essentiellement au moins un premier composant de réaction à base du trimère du diisocyanate de pentaméthylène biosourcé, et au moins un second composant de réaction à base d'amine et/ou de polyol et/ou de plastifiant et de fibres naturelles.
- [0063] Les caractéristiques de mise en œuvre et les propriétés physiques du matériau composite produit à partir de la résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane de l'invention sont particulièrement avantageuses pour la production de pièces moulées en grande série présentant une grande légèreté (caractérisée par une densité inférieure à 1,3 g/cm<sup>3</sup>), d'excellentes propriétés mécaniques (caractérisées par une dureté supérieure ou égale à 70 Shore D), et une faible empreinte carbone. Le matériau composite selon invention est particulièrement adapté à des applications telles que ses boîtiers ou capots de machines, des pièces de carrosseries ou d'habitacles de voitures, de camping-car, de bus, des habillages intérieurs de bateaux, de trains ou d'avions, sans que cette liste ne soit limitative.
- [0064] La présente invention n'est bien entendu pas limitée aux exemples de réalisation décrits mais s'étend à toute modification et variante évidentes pour un homme du métier dans la limite des revendications annexées.

## Revendications

- [Revendication 1] Résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue par réaction d'au moins un premier composant de réaction à base d'isocyanate et d'au moins un second composant de réaction à base d'amine et/ou de polyol, caractérisée en ce que ledit premier composant de réaction comporte au moins un isocyanate aliphatique biosourcé, représentant au moins 75% et de préférence au moins 90% en masse dudit premier composant de réaction, en ce que ledit second composant de réaction comporte au moins une diamine ou polyamine biosourcée ou non, ayant 2 ou plus fonctions amines, avec ou sans plastifiant, et/ou un polyol biosourcé ou non, ayant 2 ou plus fonctions hydroxyles, en ce que ledit premier composant de réaction et ledit second composant de réaction sont mélangés selon un rapport NCO/NH<sub>2</sub>+OH entre 0,75 et 1,25 et préférentiellement entre 0,9 et 1,1, et en ce que ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane obtenue après mélange est biosourcée à au moins 35% de la masse totale.
- [Revendication 2] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit premier composant de réaction comporte un isocyanate aliphatique biosourcé représentant 100% en masse dudit premier composant de réaction.
- [Revendication 3] Résine selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit au moins un isocyanate aliphatique biosourcé est un trimère du diisocyanate de pentaméthylène biosourcé.
- [Revendication 4] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit premier composant de réaction comporte en outre au moins un ou plusieurs diisocyanates, représentant au plus 25% et préférentiellement au plus 10% en masse du premier composant de réaction, choisi dans le groupe comprenant le pentaméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le diisocyanate d'ester éthylique de L-lysine, l'isophorone diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodicyclohexylméthane, le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène, le 2-4-diisocyanate de toluène, le 2-6-diisocyanate de toluène, le 1,4-Bis (isocyanatométhyl) cyclohexane, le meta-xylylene diisocyanate, le tetraméthyl xylylene diisocyanate, le norbornane diisocyanate, le 1,5-naphtalene diisocyanate, les trimères, biurets, allophanates ou uretdiones issus des diisocyanates.
- [Revendication 5] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant de réaction comporte au moins une diamine ou une polyamine ayant 2 ou plus fonctions amines, une masse molaire in-

férieure à 1000 g/mol et de préférence comprise entre 100 et 500 g/mol, et représentant au plus 80% et de préférence au plus 65% en masse dudit second composant de réaction.

[Revendication 6] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant de réaction comporte en outre un plastifiant, mélangé à au moins une diamine ou polyamine, biosourcé ou non, représentant au plus 60%, de préférence au plus 50% et préférentiellement au plus 45% en masse dudit second composant de réaction.

[Revendication 7] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant comporte au moins un polyol biosourcé ou non, ayant 2 ou plus fonctions hydroxiles, représentant au moins 10% et de préférence au moins 25% en masse dudit premier composant de réaction, choisi dans le groupe comprenant le polyéther, le polyester, le polycaprolactone, le polytétrahydrofurane, le polyéther et le polyester combinés, ayant une masse molaire comprise entre 50 et 4000 g/mol, de préférence entre 100 et 2000 g/mol et préférentiellement entre 150 et 1000 g/mol, et représentant au moins 10% et préférentiellement au moins 25% en masse totale du second composant de réaction.

[Revendication 8] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant de réaction comporte au moins un diol biosourcé représentant au moins 10% et de préférence au moins 15% en masse dudit second composant de réaction.

[Revendication 9] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant de réaction comporte en outre un catalyseur à base de métal choisi dans le groupe comprenant l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, le cadmium, de l'antimoine, l'aluminium, le zirconium, pris seul ou en combinaison.

[Revendication 10] Résine selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit second composant de réaction comporte en outre au moins un additif choisi parmi un absorbeur de rayonnement ultra-violet à hauteur de 0,1% à 4% en masse, un stabilisateur de lumière à hauteur de 0,1% à 2% en masse, et optionnellement au moins un additif complémentaire choisi parmi un absorbeur d'humidité à hauteur de 0,1% à 3% en masse, un anti-mousse dans une quantité inférieure à 0,2% en masse, un antioxydant à hauteur de 0,1% à 2% en masse, un colorant dans une quantité inférieure à 2% en masse.

[Revendication 11] Matériau composite obtenu par mélange d'une résine polyuréée, polyuréée-uréthane ou polyuréthane selon l'une quelconque des reven-

dications 1 à 10, et de charges de renfort, caractérisé en ce que lesdites charges de renfort représentent au moins 15% et de préférence au moins 20% en masse du second composant de réaction de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane, ou au moins 5%, de préférence au moins 7,5%, et préférentiellement au moins 10% en masse totale dudit matériau composite.

- [Revendication 12] Matériau composite selon la revendication 11, caractérisé en ce que lesdites charges de renfort sont issues de fibres naturelles choisies dans le groupe comportant des fibres de bambou, de bois, de sisal, de lin, de chanvre, de cellulose, prises seules ou mélangées entre au moins deux d'entre-elles,
- [Revendication 13] Procédé de fabrication d'une pièce de structure à partir de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou dudit matériau composite selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lequel la polymérisation de ladite résine polyurée, polyurée-uréthane ou polyuréthane ou dudit matériau composite s'effectue lors d'un procédé de fabrication RIM dans un moule à température ambiante, ou à température comprise entre 30°C et 110°C et préférentiellement comprise entre 40°C et 90°C.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la durée nécessaire à la polymérisation est inférieure à 5 minutes, préférentiellement inférieure à 3 minutes, et le temps de démoulage de la pièce de structure obtenue est inférieur à 30 minutes et préférentiellement inférieur à 20 minutes.
- [Revendication 15] Pièce moulée obtenue par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisée en ce qu'elle constitue une pièce de structure ayant une densité inférieure à 1,3 g/cm<sup>3</sup>, une dureté supérieure ou égale à 70 Shore D, et une faible empreinte carbone avec un taux de matières biosourcées d'au moins 35% de la masse totale de ladite pièce.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 897432**  
**FR 2109089**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X, D	US 2019/144593 A1 (HOCKE HEIKO [CN] ET AL) 16 mai 2019 (2019-05-16)	1, 3, 4, 7, 11, 13, 15	C08L75/00
	A * alinéas [0099], [0185], [0190] - [0192]; exemples 5-7 *		C08G18/09
X	US 2013/338330 A1 (NAKAGAWA TOSHIHIKO [JP] ET AL) 19 décembre 2013 (2013-12-19)	1-15	C08G18/30
	* alinéas [0515], [0516], [0524], [0525], [0757]; revendications 1-9; exemples 1, 26 *		C08J5/04
E	WO 2021/254807 A1 (BASF SE [DE]) 23 décembre 2021 (2021-12-23)	1-15	
A	ZHENG JIAJIA ET AL: "Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics", NATURE CLIMATE CHANGE, NATURE PUBLISHING GROUP, LONDON, vol. 9, no. 5, 15 avril 2019 (2019-04-15), pages 374-378, XP036778406, ISSN: 1758-678X, DOI: 10.1038/S41558-019-0459-Z [extrait le 2019-04-15] * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 mai 2022		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2109089 FA 897432**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-05-2022**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 2019144593 A1</b>	<b>16-05-2019</b>	<b>CA 3019617 A1</b>	<b>09-11-2017</b>
		<b>CN 109071748 A</b>	<b>21-12-2018</b>
		<b>EP 3452528 A1</b>	<b>13-03-2019</b>
		<b>JP 2019515106 A</b>	<b>06-06-2019</b>
		<b>KR 20190006168 A</b>	<b>17-01-2019</b>
		<b>TW 201833164 A</b>	<b>16-09-2018</b>
		<b>US 2019144593 A1</b>	<b>16-05-2019</b>
		<b>WO 2017191216 A1</b>	<b>09-11-2017</b>
-----			
<b>US 2013338330 A1</b>	<b>19-12-2013</b>	<b>BR 112013023020 A2</b>	<b>13-06-2017</b>
		<b>CN 103347852 A</b>	<b>09-10-2013</b>
		<b>EP 2684867 A1</b>	<b>15-01-2014</b>
		<b>EP 3486230 A1</b>	<b>22-05-2019</b>
		<b>ES 2714299 T3</b>	<b>28-05-2019</b>
		<b>HK 1186171 A1</b>	<b>07-03-2014</b>
		<b>JP 5849088 B2</b>	<b>27-01-2016</b>
		<b>JP WO2012121291 A1</b>	<b>17-07-2014</b>
		<b>KR 20130127504 A</b>	<b>22-11-2013</b>
		<b>KR 20150038648 A</b>	<b>08-04-2015</b>
		<b>MY 163292 A</b>	<b>15-09-2017</b>
		<b>PT 2684867 T</b>	<b>07-02-2019</b>
		<b>TW 201302680 A</b>	<b>16-01-2013</b>
		<b>US 2013338330 A1</b>	<b>19-12-2013</b>
		<b>US 2016083503 A1</b>	<b>24-03-2016</b>
		<b>US 2016090368 A1</b>	<b>31-03-2016</b>
<b>WO 2012121291 A1</b>	<b>13-09-2012</b>		
-----			
<b>WO 2021254807 A1</b>	<b>23-12-2021</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			