

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 06449**

(54)

Sous-main transparent en matière plastique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 43 L 3/00.

(22)

Date de dépôt..... 15 avril 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 21-10-1983.

(71)

Déposant : SAINT-GOBAIN VITRAGE. — FR.

(72)

Invention de : Christian Hiemenz, Hans Heuser et Hans-Georg Friedrich.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : M. Muller, Saint-Gobain recherche,  
39, quai Lucien-Lefranc, 93304 Aubervilliers.

## SOUS-MAIN TRANSPARENT EN MATIERE PLASTIQUE.

5           La présente invention concerne un sous-main transparent en matière plastique.

          Les sous-mains transparents en matière plastique connus présentent une faible résistance à la rayure. Après un long usage, la vue à travers le sous-main est, par conséquent, perturbée par les rayures  
10 inévitables de la surface. Dans le cas des sous-mains transparents, il s'agit, toutefois, de conserver une transparence aussi peu perturbée que possible. En outre, les sous-mains connus en matière plastique dure ne remplissent qu'imparfaitement leur fonction propre, à savoir de pouvoir écrire convenablement, même sur des feuilles isolées. Enfin, les  
15 sous-mains transparents connus présentent un coefficient d'adhérence par frottement relativement faible, de sorte que d'une part, le papier posé par dessus et, d'autre part, le sous-main lui-même, glisse facilement sur son support ou le bureau.

          Les sous-mains non transparents ne présentent généralement  
20 pas les inconvénients indiqués. Ils sont pour la plupart munis sur leur envers d'un revêtement antidérapant et présentent en raison de leur surface souple, également une bonne tenue à l'écriture. Ils sont cependant opaques, de sorte qu'ils ne peuvent pas être utilisés lorsque le sous-main doit être transparent.

25           L'invention a pour but de procurer un sous-main qui est transparent et qui de plus, au moins à sa face supérieure, est suffisamment souple pour avoir une bonne tenue à l'écriture.

          Le sous-main conforme à l'invention se distingue par le fait qu'au moins sa couche supérieure est formée d'un polyuréthane aliphatique hautement élastique réticulé tridimensionnellement ayant un module  
30 d'élasticité inférieur à  $2000 \text{ kg/cm}^2$  ( $20,0 \text{ kN/cm}^2$ ) et un allongement à la rupture élevé de plus de 60 % pour une déformation plastique inférieure à 2 %.

          Les polyuréthanes hautement élastiques présentant les propriétés indiquées ont non seulement une faible dureté convenant particulièrement pour les sous-mains, mais, en outre, la propriété particulière que les rayures superficielles et impressions locales "guérissent" après peu de temps, de sorte que ces sous-mains présentent, même après un long usage, une surface optiquement irrépro-

chable non détériorée. En outre, ces polyuréthanes hautement élastiques, même lorsque la surface est très unie, sont relativement "prenants" de sorte que les feuilles de papier tiennent particulièrement bien à la surface du sous-main lors de l'écriture. Enfin, ces couches ont des valeurs d'opalescence particulièrement basses, de sorte qu'il est possible de réaliser des sous-mains d'un aspect presque cristallin.

Un sous-main conforme à l'invention peut consister en une feuille ou plaque en couche unique du polyuréthane hautement élastique. Ces feuilles ou plaques présentent toutefois une faible rigidité propre. Suivant une forme de réalisation avantageuse, le sous-main conforme à l'invention peut, par conséquent, consister en une feuille ou plaque intermédiaire avec une couche de support faite de matière plastique transparente à rigidité propre accrue sur laquelle une couche de polyuréthane hautement élastique est appliquée en doublure. Suivant une autre forme de réalisation de l'invention, la couche de polyuréthane hautement élastique peut aussi être appliquée en doublure sur les deux faces de la couche de support rigide, de manière à augmenter la résistance au dérapage du sous-main sur son support ou sur le bureau.

Les sous-mains à plusieurs couches conformes à l'invention peuvent être réalisés de différentes façons. Par exemple, on peut revêtir la feuille de support sur une face ou sur les deux, éventuellement en utilisant un intermédiaire d'adhérence approprié, au moyen d'un mélange réactionnel à couler qu'on polymérise sur la feuille de support. On peut également procéder en constituant une feuille d'une épaisseur de 0,2 à 1 mm au moyen d'un mélange réactionnel à couler par coulée sur un support de coulée plan, puis en appliquant cette feuille en doublure sur la feuille de support, avec interposition d'une couche adhésive appropriée.

Il est possible également de teinter les sous-mains conformes à l'invention. A cette fin, on peut conférer aux sous-mains achevés la nuance désirée par immersion dans une solution colorante. Un procédé de teinture de telles couches de polyuréthane est décrit, par exemple, dans la demande de brevet français 24 67 908 à laquelle on peut se référer à ce propos.

La couche de polyuréthane hautement élastique réticulée tridimensionnellement consiste de préférence en un polyuréthane pour lequel on utilise les constituants suivants comme réactifs : isocyanates bifonctionnels comme l'hexaméthylènediisocyanate, le triméthylhexa-

méthylènediisocyanate, le m-xylylènediisocyanate, le 4, 4'-méthylène-cyclohexyldiisocyanate, l'isophoronediiisocyanate ou leurs biurets, isocyanurates et composés analogues tri- ou plurifonctionnels, de même que des polyols plurifonctionnels, c'est-à-dire ramifiés, par exemple  
5 des polyesters ou polyéthers tels qu'ils sont obtenus par réaction d'alcools plurifonctionnels tels que le glycérol, le triméthylolpropane, l'hexanetriol, le pentaérythritol, le sorbitol, etc., avec des acides dicarboxyliques aliphatiques, comme l'acide adipique, ou avec  
10 le tétrahydrofurane. Les poids moléculaires des polyols ramifiés doivent être de 250 à 4000 et sont de préférence de 450 à 2000.

Suivant un exemple d'exécution préféré de l'invention, on confectionne de la manière suivante un sous-main comme représenté sur la figure 1 ci-jointe.

15 Sur une feuille 1 d'une épaisseur de 1 mm en polycarbonate, par exemple une feuille disponible sous la marque déposée MAKROLON de la Société BAYER, on applique en doublure sur les deux faces, une feuille 2 d'une épaisseur de 0,4 mm en polyuréthane hautement élastique avec interposition de part et d'autre d'une couche adhésive thermoplas-  
20 tique 3.

A cette fin, on confectionne d'abord une feuille de polyuréthane hautement élastique munie d'une couche adhésive en polyuréthane thermoplastique en appliquant les réactifs pour le polyuréthane hautement élastique à l'état de mélange réactionnel exempt de solvant sur un  
25 support de coulée plan, au moyen d'une tête d'enduction, après avoir préalablement appliqué un agent de démoulage convenable sur le support de coulée. Lorsque la couche est polymérisée, on applique la composition adhésive sous la forme d'une solution, également à l'aide d'une tête d'enduction, sur la première couche polymérisée.

30 On peut, par exemple, confectionner de la manière suivante une telle feuille de polyuréthane enduite d'adhésif.

On mélange jusqu'à homogénéité, en évitant la formation de bulles d'air par dégazage sous vide,

- 1000 g d'un polyéther préparé par condensation d'oxyde de propylène  
35 avec un triol, ayant un poids moléculaire d'environ 450 et une teneur en radicaux OH libres de 10,5 à 12 %.
- 23 g de di-t-butyl-p-crésol,
- 0,5 g de dilaurate de dibutylétain, et
- 1000 g d'un biuret de 1,6-hexaméthylènediisocyanate ayant une teneur

en radicaux NCO libres de 21 à 22 %.

On applique ce mélange de réaction au moyen d'une tête d'enduction en une couche d'une épaisseur de 0,4 mm sur un support de coulée plan. On fait polymériser la couche par apport de chaleur.

5 Ensuite, on prépare une solution se prêtant à la coulée pour la préparation de la masse adhésive. A cette fin, on réalise, dans une cuve de réaction, par chauffage, la polyaddition

- de 1000 g d'un polyester linéaire issu de 100 parties d'acide adipique et de 56 parties d'hexanediol-1,6 de 30 parties de 2,2-diméthylpropanediol-1,3 et de 7 parties de propanediol -1,2, ayant un poids  
10 moléculaire de 1850 et une teneur en radicaux OH libres de 1,5 à 1,6 %, et

- de 128 g de 4,4'-méthylènebis (cyclohexylisocyanate) ayant une teneur en radicaux NCO libres de 31,5 %.

15 On granule la masse fondue refroidie et on la dissout dans du diméthylformamide pour obtenir une solution à 10 %.

On applique cette solution à 10 % sur la couche de polyuréthane polymérisée et on la fait sécher. On détache la feuille revêtue d'adhésif ainsi obtenue ensuite du support de coulée et suivant des  
20 procédés connus, par exemple à l'aide d'une calandreuse, on l'applique en doublure sur une feuille de support en exerçant les effets de la chaleur et de la pression.

25

30

35

REVENDEICATIONS.

1. Sous-main transparent en matière plastique, caractérisé en ce qu'au moins sa couche supérieure (2) consiste en un polyuréthane aliphatique hautement élastique transparent réticulé tridimensionnel-  
5 lement, ayant un faible module d'élasticité inférieur à  $2000 \text{ kg/cm}^2$  ( $20,0 \text{ kN/cm}^2$ ) et un allongement à la rupture élevé supérieur à 60 % pour une déformation plastique inférieure à 2 %.

2. Sous-main suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyuréthane aliphatique réticulé tridimensionnellement est le  
10 produit de réaction d'un ou plusieurs des isocyanates suivants :  
isocyanates bifonctionnels, comme l'hexaméthylènediisocyanate, le triméthylhexaméthylènediisocyanate, le m-xylylènediisocyanate, le 4,4-méthylèneglycolyldiisocyanate, l'isophoronediiisocyanate ou leurs biurets, isocyanurates et composés analogues trifonctionnels ou pluri-  
15 fonctionnels et des polyols plurifonctionnels, c'est-à-dire ramifiés, par exemple des polyesters ou polyéthers, tels qu'ils sont obtenus par réaction d'alcools polyfonctionnels, comme le glycérol, le triméthylolpropane, l'hexanetriol, le pentaérythritol, le sorbitol, etc., avec des acides dicarboxyliques aliphatiques, comme l'acide adipique, ou avec  
20 des éthers cycliques, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou le tétrahydrofurane.

3. Sous-main suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il consiste en une feuille en couche unique d'une épaisseur de 0,5 à 2 mm en polyuréthane hautement élastique réticulé tridimension-  
25 nellement.

4. Sous-main suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'une couche (2) en polyuréthane hautement élastique réticulé tridimensionnellement est appliquée sur une feuille de support (1) en matière plastique transparente.

30 5. Sous-main suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la couche (2) en polyuréthane hautement élastique réticulé tridimensionnellement a une épaisseur de 0,2 à 0,8 mm.

6. Sous-main suivant les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que la feuille de support (1) est munie, sur sa face inférieure,  
35 d'une couche (2) en polyuréthane hautement élastique réticulé tridimensionnellement.

7. Sous-main suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'au moins une des couches du sous-main est teintée.

