RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 520 111**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 00856**

(54) **Moyen de détection de chaleur constitué par une composition thermoplastique à base de polycaprolactone et de polyuréthane et son procédé de préparation.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **G 01 K 5/48; C 08 G 18/08; C 08 L 67/04.**

(22) Date de dépôt ..... 20 janvier 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° 29 du 22-7-1983.

(71) Déposant : Société anonyme dite : LABORATOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE (L.H.D.). — FR.

(72) Invention de : Hervé Grouiller.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

Moyen de détection de chaleur constitué par une composition thermoplastique à base de polycaprolactone et de polyuréthane et son procédé de préparation.

La présente invention a trait à un nouveau moyen de détection de chaleur, notamment dans un dispositif de signal d'alarme. Ce moyen de détection est constitué par une composition thermoplastique à base de polycaprolactone et de polyuréthane. L'invention concerne également le procédé de préparation de ce moyen.

Dans la demande de brevet français n° 82-00854 déposée par la demanderesse le même jour que la présente invention, est décrit un procédé de préparation d'une substance thermoplastique de polycaprolactone (en abrégé PCL) et de polyuréthane (en abrégé PU) selon lequel la formation du PU à partir d'au moins un polyol et d'au moins un polyisocyanate est effectuée dans la PCL, de façon que le PU soit imbriqué, au fur et à mesure de sa polymérisation, dans le réseau de la PCL. Il est même recommandé que la formation du PU dans la PCL soit effectuée à partir d'un moyen I choisi parmi l'ensemble constitué par les polyisocyanates et leurs mélanges et d'un moyen II choisi parmi l'ensemble constitué par les polyols et leurs mélanges, les moyens I et II étant tels que, avant réaction de polymérisation, le nombre de groupes NCO libres du moyen I soit sensiblement égal au nombre de groupes OH libres du moyen II, et tels que l'on obtienne une composition renfermant :

A) 60 à 100 parties en poids de PCL, et

B) 2 à 40 parties en poids de PU,

et pouvant renfermer, le cas échéant, un ou plusieurs adjuvants, notamment au moins un moyen choisi parmi les charges minérales, les colorants et les plastifiants.

Le meilleur mode de mise en oeuvre du procédé de la demande précitée comprend :

1°) le mélange sous agitation de la PCL avec les moyens I et II, à une température comprise entre 75 et 130°C, pendant 1 à 10 minutes, pour initier la formation du PU dans le réseau de la PCL, puis

2°) la poursuite de la formation du PU dans le réseau de la PCL à une température supérieure ou égale à 60°C (et de préférence comprise entre 60°C et 100°C) pendant 10 à 30 minutes.

Le produit obtenu selon le procédé décrit ci-dessus est utile selon la demande précitée en tant que moyen orthopédique de contention pour remplacer le plâtre. Selon l'invention, on propose une autre application dudit produit.

Plus précisément, on propose selon l'invention un moyen de détection de la chaleur qui présente une bonne résistance à la traction à la température ambiante et qui se rétracte dès que la température dépasse un seuil déterminé. Ce moyen de détection est obtenu par extrusion et étirage du produit obtenu au stade 2°) du procédé de la demande précitée.

Le moyen de détection de la chaleur selon l'invention est caractérisé en ce qu'il renferme :

A) 80 à 95 parties en poids de PCL et

B) 5 à 20 parties en poids de PU, le PU ayant été obtenu par réaction, dans la PCL, d'un moyen I choisi parmi l'ensemble constitué par les polyisocyanates et leurs mélanges, avec un moyen II choisi parmi l'ensemble constitué par les polyols et leurs mélanges, les moyens I et II étant tels que le nombre de groupes NCO libres du moyen I soit sensiblement égal au nombre de groupes OH libres du moyen II.

Le procédé de préparation du moyen de détection de la chaleur selon l'invention, dans lequel on met en oeuvre les stades 1°) et 2°) précités, est caractérisé en ce que le mélange résultant obtenu au stade 2°) est soumis à une extrusion puis est étiré à une température comprise entre 20 et 60°C (de préférence à une température comprise entre 30 et 40°C).

Selon ce procédé, on obtient le moyen de détection de la chaleur selon l'invention qui se présente sous la forme d'un fil ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 5 mm ou sous la forme de bande ayant 1 à 10 mm de large et 0,1 à 1 mm d'épaisseur se rétractant de façon nette à une température prédéterminée supérieure ou égale à 40°C en fonction de la teneur en PU et du diamètre (notamment à une température comprise entre 40°C et 80°C).

Les moyens I qui conviennent sont des polyisocyanates renfermant au moins 2 groupes NCO libres par molécule. Parmi ceux-ci on peut notamment mentionner (i) les di-, tri- et tétraisocyanates de formule $R(NCO)_n$ [où n est un nombre entier ayant une valeur comprise

entre 2 et 4, et R est notamment un groupe aliphatique, cycloaliphatique, aryle ou aralkyle comprenant de 4 à 15 atomes de carbone] tels que les 2,4-toluènediisocyanate, 2,6-toluènediisocyanate, 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, 1,6-hexaméthylènediisocyanate, 1,4-cyclohexanediisocyanate, 4,4'-dicyclohexylméthanediisocyanate, et isophoronediisocyanate (i.e. le diisocyanate dérivé de 2,6-diméthyl-2,5-heptadiène-4-one), (ii) les prépolymères du type polyuréthane renfermant des groupes NCO libres et obtenus par réaction d'un polyisocyanate en excès avec un polyol, un polyoléther et/ou un polyolester, et (iii) leurs mélanges.

Parmi les moyens I mentionnés ci-dessus, les polyisocyanates les plus intéressants sont les 2,4-toluènediisocyanate, 2,6-toluènediisocyanate et 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, les moyens préférés étant le 2,4-toluènediisocyanate et le toluènediisocyanate commercial qui renferme 80% en poids d'isomère 2,4 et 20% en poids d'isomère 2,6.

Les moyens II qui conviennent sont des polyols renfermant au moins 2 groupes OH libres par molécule. Parmi ceux-ci on peut notamment citer les polyéther-polyols ayant un poids moléculaire équivalent compris entre environ 80 et environ 400, et renfermant au moins 2 groupes OH libres par molécule. Ces polyéther-polyols sont en général obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène (en abrégé OA) tel que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène avec un diol tel que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol et le cyclohexane-1,4-diméthanol, un triol, un tétraol tel que le pentaérythritol, un pentol, un hexol tel que le dulcitol et le sorbitol, et leurs mélanges. Cette condensation est réalisée en général à raison de 1 à 20 groupes OA par groupe OH libre de polyol.

Parmi les polyols II qui conviennent, on peut également mentionner les polyester-polyols tels que les produits commercialisés sous la nomenclature "ISONOL" RMJ 101 et RMJ 104 par la Société UPJOHN, et sous la nomenclature "SCURANOL" P 440, P 460, P 4004 et P 4001 par la Société RHONE-POULENC.

De façon avantageuse, on fera appel à des polyéther-polyols disponibles dans le commerce, et en particulier on utilisera

les produits fabriqués et commercialisés par la Société PECHINEY-UGINE-KUHLMANN sous les nomenclatures

- UGIPOL 1004, 1010, 1020, 1061, 1092 et 1093 qui sont des produits de condensation d'oxyde d'alkylène avec un ou plusieurs diols,
- UGIPOL 1130, 1131, 1171, 1180, 1340, 1370, 1371 et 1372 qui sont des produits de condensation d'oxyde d'alkylène avec un ou plusieurs triols,
- UGIPOL 3310, 3320, 3400, 3420, 3450, 3460 et 3602 qui sont des produits de condensation d'oxyde d'alkylène avec un ou plusieurs tétraols, pentols et/ou hexols.

Parmi les adjuvants pouvant être introduits, le cas échéant, lors de la formation du PU, on pourra utiliser comme indiqué dans la demande précitée

C) au plus 35 parties en poids de charge minérale (notamment 5 à 35 parties en poids) et/ou

D) au plus 5 parties en poids d'agent plastifiant (notamment 1 à 2 parties en poids).

Parmi les charges minérales utilisables à cet effet, on peut mentionner ZnO, $CaCO_3$, $TiO_2$, $Ta_2O_5$ et le talc. Parmi les plastifiants, on peut mentionner l'acide stéarique qui joue également le rôle d'agent lubrifiant.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre d'exemples de préparation nullement limitatifs mais donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

a) Dans un malaxeur étanche à pales dans lequel on maintient une température de 80°C et une agitation de 150 tr/min, on introduit successivement :

- 800 g de polycaprolactone (produit commercialisé par la Société UNION CARBIDE sous la nomenclature de "PCL 700" et ayant un poids moléculaire moyen de 40 000 environ),
- lorsque la polycaprolactone est ramollie (c'est-à-dire environ 2 à 5 minutes après l'introduction de la PCL), 70 g de polyéther-polyol (produit commercialisé par la Société PECHINEY-UGINE-KUHLMANN sous la nomenclature de "UGIPOL 3602" et ayant un poids moléculaire équivalent de 140 environ), puis

- lorsque le mélange résultant est ramolli et homogène (c'est-à-dire environ 2 à 5 minutes après l'introduction de polyéther-polyol), la quantité stoechiométrique (43 g) de 2,4-toluène-diisocyanate.

On maintient le mélange résultant à 80°C sous agitation (150 tr/min) pendant 10 minutes.

b) On stoppe l'agitation et on laisse reposer le mélange ainsi obtenu dans le malaxeur à 80°C pendant 10 minutes.

c) Le mélange résultant est extrudé selon la technique classique d'extrusion de masses fondues. Les fils extrudés sont étirés à 30-40°C jusqu'à un diamètre compris entre 0,1 mm et 2 mm.

Exemple 2

a) On procède comme indiqué à l'exemple 1a) à partir de 700 g de PCL ("PCL 700"), de 25 g de polyéther-polyol ("UGIPOL 3602") et de 15 g de toluènediisocyanate commercial.

b) On poursuit la réaction de polymérisation du polyuréthane sous agitation à 75°C pendant 10 minutes.

c) Le mélange chaud résultant est extrudé puis étiré à 60°C pour donner des fils ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 2 mm.

Exemple 3

a) Dans un malaxeur étanche à pales dans lequel on maintient une température de 75°C et une agitation de 200 tr/min, on introduit successivement :

- 1 000 g de polycaprolactone (ayant un poids moléculaire moyen de 35 000 environ),
- lorsque la PCL est ramollie, 100 g de polyéther-polyol (50 g d'"UGIPOL 3602" et 50 g d'"UGIPOL 1004"), puis
- lorsque le mélange résultant est ramolli et homogène, 50 g de toluènediisocyanate commercial.

On maintient la température à 75°C et l'agitation à 200 tr/min pendant 8 minutes.

b) On stoppe l'agitation et on laisse la réaction de polymérisation du PU se développer pendant 10 minutes à 80°C.

c) On soumet le mélange chaud résultant à une extrusion puis à un étirage à 30-40°C pour obtenir des fils ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 2 mm.

Les produits obtenus selon l'invention, et en particulier les fils selon les exemples 1-3 ci-dessus, sont utiles comme moyens de détection de chaleur. Par exemple dans un système ou dispositif de sonnerie classique, la sonnette est bloquée par l'un de ces fils. Dès que la température dépasse un seuil fixé, le fil perd sa rigidité et se rétracte déclenchant ainsi la sonnerie pour donner l'alarme.

# REVENDICATIONS

1 - Moyen de détection de la chaleur, constitué par une composition à base de polycaprolactone et de polyuréthane, caractérisé en ce qu'il renferme :

A) 80 à 95 parties en poids de polycaprolactone, et

B) 5 à 20 parties en poids de polyuréthane, le polyuréthane ayant été obtenu par réaction dans la polycaprolactone d'un moyen I choisi parmi l'ensemble constitué par les polyisocyanates et leurs mélanges, avec un moyen II choisi parmi l'ensemble constitué par les polyols et leurs mélanges, les moyens I et II étant tels que le nombre de groupes NCO libres du moyen I soit sensiblement égal au nombre de groupes OH libres du moyen II.

2 - Moyen de détection de la chaleur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a été extrudé puis étiré à une température comprise entre 20 et 60°C pour être présenté sous forme de fil ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 1 mm.

3 - Moyen de détection de la chaleur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a été extrudé puis étiré à une température comprise entre 20 et 60°C pour être présenté sous forme de bande ayant une largeur comprise entre 1 et 10 mm et une épaisseur comprise entre 0,1 et 1 mm.

4 - Moyen de détection de la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 , caractérisé en ce qu'il se rétracte quand la température dépasse un seuil fixé compris notamment entre 40 et 80°C.

5 - Procédé de préparation d'un moyen de détection de la chaleur constitué par une composition à base de polycaprolactone et de polyuréthane, ledit procédé dans lequel on forme le polyuréthane dans la polycaprolactone :

1°) - par mélange sous agitation de la polycaprolactone avec les moyens I et II (tels que définis ci-dessus) à une température comprise entre 75 et 130°C, pendant 1 à 10 min, les quantités des moyens I et II étant sensiblement égales stoechiométriquement, pour initier la formation du polyuréthane dans le réseau

de la polycaprolactone, puis

2°) - par poursuite de la polymérisation du polyuréthane à une température supérieure ou égale à 60°C, pendant 10 à 30 min,

étant caractérisé en ce que le mélange obtenu au stade 2°) est soumis à une extrusion puis à un étirage à une température comprise entre 20 et 60°C.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les moyens I et II sont tels que l'on obtienne un moyen renfermant :

A) - 80 à 95 parties en poids de polycaprolactone, et

B) - 5 à 20 parties en poids de polyuréthane.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le moyen I est choisi parmi l'ensemble constitué par le 2,4-toluènediisocyanate, le 2,6-toluènediisocyanate, le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, le 1,6-hexaméthylènediisocyanate, le 1,4-cyclohexanediisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthanediisocyanate, l'isophoronediisocyanate et leurs mélanges.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le moyen II est choisi parmi l'ensemble des polyéther-polyols obtenu par condensation d'un oxyde d'alkylène OA, tel que notamment l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, avec un diol tel que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol, l'hexaméthylèneglycol, le tétraméthylèneglycol et le cyclohexyl-1,4-diméthanol, un triol, un tétraol, tel que le pentaérythritol, un pentol ou un hexol tel que le dulcitol et le sorbitol, cette condensation étant réalisée à raison d'environ 1 à environ 20 groupes OA par groupe OH libre.