



NUMERO DE PUBLICATION : 1002951A5

NUMERO DE DEPOT : 8900768

Classif. Internat.: C08G

Date de délivrance : 24 Septembre 1991

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Juillet 1989 à 15h35
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
3-6 Doshomachi 2-chome Chuo-ku, OSAKA(JAPON)

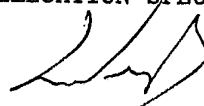
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION DE MOUSSES DE POLYURETHANNE RIGIDES POUR USAGE INTERIEUR OU EXTERIEUR DANS LES AUTOMOBILES.

INVENTEUR(S) : Matsushima Yuzo, 119-18 Miyukigaharacho Utsunomiya, Tochigi 321 (JP); Ito Yoshiyuki, Copo-Koryou 408, Miyukigaharacho, Utsunomiya, Tochigi 321 (JP); Yamamori Satofumi, 2-41, Fushimidai 3-chome, Inagawacho, Kawabe-gun, Hyogo 666-02 (JP)

Priorité(s) 15.07.88 JP JPA63176795

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 24 Septembre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :



W. J. L.
Directeur

**"Procédé de production de mousses de polyuréthane rigides
pour usage intérieur ou extérieur dans les automobiles".**

5 La présente invention est relative à un procédé de production de mousses rigides de polyuréthane à titre d'éléments de structure pour un usage interne ou externe dans les automobiles, ces mousses étant d'une résistance à la chaleur et d'une durabilité particulièrement élevées.

10 On a utilisé des mousses rigides de polyuréthane pour des éléments de structure intérieurs et extérieurs d'automobiles, tels que garnitures de portes, consoles, tableaux de bord ou empennages. Ces mousses rigides de polyuréthanes ont jusqu'à présent été produites par réaction de compositions contenant notamment, en principe, des polyisocyanates, des polyols et des agents moussants ou porogènes.

15 Toutefois, les procédés antérieurs de production de mousses rigides de polyuréthane présentent les désavantages que les compositions contenant des polyisocyanates et des polyols sont d'une fluidité insuffisante de sorte qu'elles ne conviennent pas pour une utilisation dans la production d'éléments de structure qui comportent des parois minces ou nécessitent une haute précision des dimensions, mais en outre ces produits engendrent souvent des vides dans les mousses résultantes. De plus, les mousses résultantes de polyuréthane sont peu durables. En conséquence, il y a des limites à l'utilisation de mousses rigides de polyuréthane à titre d'éléments de structure pour des usages intérieurs ou extérieurs dans le domaine des automobiles.

25 Au cours des récentes années, dans l'industrie automobile, l'application de diverses pièces moulées en résines à des éléments de structure a fait l'objet d'intenses recherches dans le but d'améliorer la productivité et de réduire le coût, ainsi que de réduire le poids des automobiles. En ce qui concerne l'application des mousses rigides de polyuréthane à des éléments de structure

en particulier, on demande que les mousses rigides de polyuréthane aient une durabilité et une résistance mécanique élevées, comparables à celles des autres pièces moulées en résines, et qu'elles ne comportent pas de vides.

5 Jusqu'à présent, dans la production de mousses rigides de polyuréthane, on a utilisé comme composant polyol des polyols de bas poids moléculaire d'une haute fonctionnalité. A titre d'exemple, un procédé de production de mousses rigides de polyuréthane est décrit dans la publication de brevet japonais n° 57-45770,
10 procédé dans lequel on utilise, pour améliorer la ténacité des mousses rigides, des polyols qui contiennent des produits d'addition d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène à des polyalcools d'une fonctionnalité de 6 à 8, tels que du sorbitol ou du sucre, et des produits d'addition d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène à de la glycérine.
15 On connaît également un procédé dans lequel des polyols contenant des produits d'addition d'oxyde d'alkylène à du 4,4'-diaminodiphénylméthane, sont utilisés à titre de composant polyol, et ce d'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.342.842.

20 Ces mousses rigides connues de polyuréthane ont de bonnes propriétés mécaniques lorsqu'elles sont produites mais elles sont d'une résistance à la chaleur insuffisante, de sorte que, lorsqu'on les utilise dans des applications à hautes températures, elles perdent leur résistance en une courte période de temps et, de ce fait, elles ne peuvent pas être appliquées à titre d'éléments de
25 structure pour usage intérieur ou extérieur dans les automobiles.

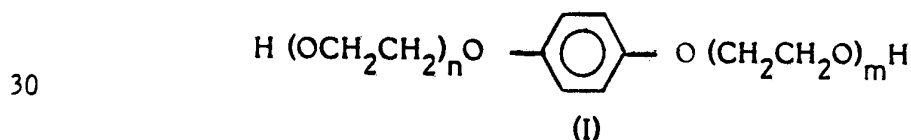
 Par conséquent, on a proposé un procédé amélioré de production de mousses rigides de polyuréthane dans le brevet japonais n° 59-47223, dans lequel on utilise, pour améliorer la ténacité des mousses rigides, un mélange de produits d'addition d'oxyde d'alkylène à du bisphénoI A et de produits d'addition d'oxyde d'alkylène à des composés polyaminés aromatiques, tels que de la 2,6-tolylène-diamine. En outre, l'utilisation simultanée, comme composants polyols, de produits d'addition d'oxyde d'alkylène à des composés polyhydriques aromatiques, tels que de l'hydroquinone, est envisagée également
30 dans ce brevet. La mousse rigide résultante convient, d'après ce que
35

l'on prétend, pour l'utilisation sous forme de pièces industrielles, en particulier dans des pièces coulissantes ou des matières de revêtement. Cette mousse était améliorée dans une certaine mesure en ce qui concerne la résistance thermique mais on a constaté qu'elle
 5 est encore insuffisante en ce qui concerne les propriétés mécaniques, telles que la ténacité, de sorte qu'elle ne peut pas être utilisée de façon appropriée à titre d'éléments de structure intérieurs ou extérieurs des automobiles.

Un but de la présente invention est par conséquent
 10 de prévoir un procédé de production de mousses rigides de polyuréthane à titre d'éléments de structure pour automobiles, en vue d'usages intérieurs ou extérieurs dans celles-ci, ces mousses étant d'une résistance thermique et d'une durabilité particulièrement élevées, tout en présentant d'excellentes propriétés mécaniques, telles que la ténacité.

15 Suivant l'invention, on prévoit un procédé de production d'éléments de structure pour l'intérieur et l'extérieur des automobiles, ces éléments étant composés d'une mousse rigide de polyuréthane, ce procédé comprenant la transformation en mousse d'une composition comprenant :

- 20 (a) des polyisocyanates choisis dans le groupe comprenant le diphenylméthane diisocyanate, le polyphénylène polyméthylène polyisocyanate et leurs produits modifiés; et
- (b) des polyols qui ont un indice d'hydroxyle de 400-550 et contiennent un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone,
 25 ayant un indice d'hydroxyle de 60-430, en des quantités de 20 à 40 % en poids par rapport aux polyols, ce produit d'addition étant représenté par la formule générale :



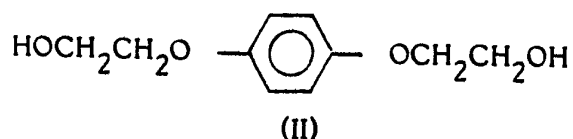
dans laquelle m et n sont des nombres entiers non inférieurs à 1.

35 La composition contient au moins un polyisocyanate choisi dans le groupe comprenant le diphenylméthane diisocyanate,

le polyphénylène polyméthylène polyisocyanate et leurs produits modifiés pour donner des mousses résultantes ayant les propriétés désirées telles que décrites précédemment. Les produits modifiés susdits englobent des produits modifiés par carbodiimide, des composés de biuret, des dimères, des trimères, et des prépolymères à terminaison isocyanate, que l'on obtient par la réaction des polyisocyanates avec des composés comportant des atomes d'hydrogène actif. Ces polyisocyanates modifiés sont bien connus dans la production des mousses de polyuréthane. On peut utiliser d'autres polyisocyanates également, suivant les nécessités, en restant dans des limites évitant que ces polyisocyanates puissent détériorer les mousses rigides résultantes.

La composition contient en outre des polyols qui ont un indice d'hydroxyle de 400-550, et les polyols contiennent, à titre de composant polyol essentiel, un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone, ayant un indice d'hydroxyle de 60-430, en des quantités de 20 à 40 % en poids par rapport aux polyols, un tel produit d'addition étant tel que représenté par la formule générale (I) précédente.

Le produit d'addition peut être obtenu par addition d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone ou à du 1,4-bis(hydroxyéthoxy)-benzène tel que représenté par la formule :



Il est nécessaire que le produit d'addition (I) ait un indice d'hydroxyle de 60-430, de préférence 80-200. Lorsque le produit d'addition (I) a un indice d'hydroxyle de moins de 60, les mousses rigides résultantes de polyuréthane sont d'une résistance mécanique inférieure, en particulier en ce qui concerne la résistance à la flexion, ainsi que d'une résistance thermique inférieure. D'autre part, lorsque le produit d'addition (I) a un indice d'hydroxyle de plus de 430, les mousses rigides résultantes de polyuréthane ont une résistance thermique améliorée mais sont d'une ténacité inférieure, de sorte que ces mousses ne peuvent pas être utilisées en pratique à

titre d'éléments de structure extérieurs ou intérieurs pour automobiles.

Il est en outre nécessaire que le produit d'addition (I) soit prévu en des quantités de 20 à 40 % en poids, de préférence de 25 à 35 % en poids, par rapport au total des polyols utilisés. Lorsque
5 le produit d'addition se trouve en des quantités inférieures à 20 % en poids par rapport au total des polyols utilisés, les mousses rigides résultantes de polyuréthane ont une dureté élevée mais une faible ténacité, et elles se détériorent facilement lorsqu'on les utilise à de hautes températures. D'autre part, lorsque le produit d'addition
10 se trouve en des quantités supérieures à 40 % en poids par rapport au total des polyols utilisés, les mousses rigides résultantes de polyuréthane sont d'une dureté trop faible pour pouvoir être utilisées à titre d'éléments de structure.

Les polyols utilisés ont, dans leur ensemble, un
15 indice d'hydroxyle de 400-550, de préférence de 430-500. Par conséquent, les polyols utilisés peuvent contenir n'importe quel second polyol, en plus du produit d'addition susdit (I) utilisé à titre de premier polyol, ce second polyol amenant l'indice d'hydroxyle de la totalité des polyols du mélange dans l'intervalle de 400 à 550. Toutefois, il est préférable
20 que les seconds polyols aient un indice d'hydroxyle non inférieur à 400 et plus particulièrement un indice de 450 à 1000. A titre de seconds polyols, on peut utiliser des polyester polyols, des polyéther polyols, des polyester polyéther polyols ou des polyols greffés.

De façon plus particulière, les polyester polyols
25 peuvent être exemplifiés par les produits de condensation de glycols, tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentane glycol ou l'hexane glycol, ou de polyalcools, tels que le triméthylolpropane ou la glycérine, avec des acides dicarboxyliques, tels que l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide
30 isophtalique ou l'acide phtalique.

Les polyéther polyols utilisés englobent, par exemple, des produits d'addition d'oxydes d'alkylène, tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou l'oxyde de butylène, à des composés polyhydriques, tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène
35 glycol, le dipropylène glycol, la glycérine, le triméthylolpropane,

la triéthanolamine, le pentaérythritol, la diglycérine, le sorbitol ou le sucrose. Les polyéther polyols utilisés peuvent en outre comprendre des produits d'addition de ces oxydes d'alkylène, tels que mentionnés ci-dessus, à de l'ammoniac ou à des composés aminés, tels que de
5 la mono-éthanolamine, de la diéthanolamine, de l'éthylènediamine, du 4,4'-diaminodiphénylméthane ou de la tolylènediamine.

Les polyester polyéther polyols utilisés peuvent se préparer par la réaction des polyéther polyols tels que mentionnés ci-dessus avec un acide dicarboxylique du type mentionné précédemment.
10 Les polyols greffés utilisés peuvent être préparés par greffage de monomères, tels que du styrène ou de l'acrylonitrile, sur les polyéther polyols tels que mentionnés ci-dessus.

Ces seconds polyols peuvent être utilisés seuls ou à titre de mélanges de deux ou plus.

15 Parmi ces polyols, on préfère en particulier les produits d'addition d'oxydes d'alkylène à au moins un membre choisi dans le groupe comprenant des polyalcools et des composés polyaminés d'une fonctionnalité de trois ou plus. On préfère l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou les deux à titre d'oxydes d'alkylène.

20 La fonctionnalité des polyalcools et des composés polyaminés envisagés dans le cas présent est basée sur le nombre d'hydrogènes actifs que les composés comportent. Cela signifie que la fonctionnalité des polyalcools est égale au nombre des groupes hydroxyle se trouvant dans la molécule des alcools. Les composés
25 polyaminés utilisés englobent des composés tels que ceux qui n'ont que des groupes aminés comme groupes fonctionnels, et ces composés comportent, par exemple, des groupes hydroxyle en plus des groupes amino, à titre de groupes fonctionnels, et ce comme exemplifié par les alcanolamines. La fonctionnalité des premiers composés polyaminés
30 est égale au nombre d'hydrogènes actifs des groupes amino des composés, tandis que la fonctionnalité des seconds composés polyaminés ou des alcanolamines est égale au nombre de groupes hydroxyle et d'hydrogènes actifs des groupes amino des composés.

35 Comme polyalcools, on utilise de préférence des polyalcools aliphatiques ou des polyalcools alicycliques. Les polyalcools

aliphatiques et les polyalcools alicycliques utilisés sont de ce fait, par exemple, la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, la diglycérine, le sorbitol ou le sucrose. Les composés polyaminés ne comportant que des groupes amino à titre de groupes fonctionnels peuvent être exemplifiés par des polyamines aliphatiques, telles que des (poly)alkylène polyamines, par exemple l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine ou la triéthylènetétramine, et par des polyamines aromatiques, telles que le 4,4'-diaminodiphénylméthane ou la tolylènediamine. Les alcanolamines utilisées peuvent être exemplifiées par la mono-éthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la mono-propanolamine, la dipropanolamine ou la tripropanolamine.

Les polyols utilisés peuvent contenir en outre, à titre de troisième polyol, des produits d'addition d'oxyde d'alkylène à des glycols, tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol ou le dipropylène glycol. On peut utiliser, à titre d'oxydes d'alkylène, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou l'oxyde de butylène, avec une préférence pour l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène ou les deux.

On peut utiliser des procédés traditionnels pour produire les mousses rigides de polyuréthane. La composition est transformée en mousse en présence d'agents porogènes et de catalyseurs et, lorsqu'on le désire, des agents tensio-actifs, des retardateurs d'inflammation, des colorants, des agents de réticulation, etc., et ce d'une manière traditionnelle. Le rapport d'équivalence des groupes d'isocyanate dans les polyisocyanates utilisés, aux groupes hydroxyle présents dans les polyols employés, à savoir le rapport NCO/OH ou indice d'isocyanate, est habituellement de l'ordre de 0,9-1,2, de préférence de 0,95-1,15, et plus particulièrement de 1,0-1,05.

On peut utiliser n'importe quel catalyseur connu, tel que des catalyseurs aminés ou métalliques. Les catalyseurs aminés sont plus particulièrement, par exemple, la triéthylamine, la triéthylènediamine, la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, la tétraméthylhexaméthylènediamine, la tétraméthylpropylènediamine, la penta-méthyl-diéthylènetriamine, la diméthylbenzylamine, la N-méthylmorpholine et la diméthyléthanolamine, tandis que les catalyseurs métalliques

englobent, par exemple, l'octanoate stanneux ou le dilaurate de dibutyl étain. On peut utiliser les catalyseurs seuls ou sous forme de mélanges en les quantités habituelles connues en pratique.

5 Les agents porogènes utilisés sont l'eau et les hydrocarbures halogénés connus en pratique, tels que le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le chlorure de méthylène, le trichlorotrifluoréthane, le dibromotétrafluoréthane, le trichloréthane, et des hydrocarbures aliphatiques, tels que le pentane ou le n-hexane. Les agents porogènes peuvent également être utilisés seuls ou sous
10 forme de mélanges. On utilise habituellement l'eau en des quantités de 0,05 à 2,0 % en poids, de préférence de 0,20 à 1,0 % en poids, par rapport à la quantité totale des composés comportant des hydrogènes actifs, notamment les polyols utilisés et les polyisocyanates employés. Les hydrocarbures halogénés sont utilisés en des quantités
15 qui sont habituellement de 0 à 12 % en poids par rapport à la quantité totale des composés comportant des hydrogènes actifs, notamment les polyols utilisés et les polyisocyanates employés.

Comme agents tensio-actifs, on peut utiliser des agents tensio-actifs d'organo-silicone, ce qui est bien connu en pratique.
20 Toutefois, il est nécessaire de former des microcellules pour empêcher la génération de vides dans les produits de mousse résultants et, de ce point de vue, on préfère l'utilisation de L-5305 de Nippon Unicar, de F-335 ou de F-337 de Shinethsu Silicone, ou de B-8407 ou B-8408 de Goldschmidt. Ces agents tensio-actifs sont habituellement utilisés
25 en des quantités de 0,25 à 2 parties pour 100 parties en poids du total des polyols et des polyisocyanates utilisés.

Des agents de réticulation peuvent être utilisés dans le moussage. Les agents de réticulation peuvent être exemplifiés par des glycols, tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le dipropylène glycol, le triméthylène glycol, le 1,3-butanediol ou le 1,4-butanediol; des alcanolamines telles que la diéthanolamine ou la triéthanolamine; des polyamines aliphatiques, telles que l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine ou la triéthylènetétramine; ou des diamines aromatiques, telles que
30 la méthylène-o-chloraniline, le 4,4'-diaminodiphénylméthane, la 2,4-

tolylènediamine ou la 2,6-tolylènediamine. Ces agents de réticulation peuvent habituellement être utilisés en des quantités de 5 à 15 parties en poids pour 100 parties en poids des polyols employés.

5 On peut utiliser le procédé RIM ou un procédé d'injection avec des machines de moussage à basse ou à haute pression. Habituellement, les moules sont maintenus à des températures de 30-70°C, de préférence de 35-60°C, la composition et les autres additifs tels que mentionnés précédemment étant injectés dans ces moules à des températures de 20-40°C, de préférence de 25-35°C. Le rapport
10 dit de tassement, c'est-à-dire un rapport de la densité des mousses lorsqu'elles sont moussées librement à une densité de mousses sous forme d'objets moulés, est habituellement de 1-5, de préférence de 1,5-3,5.

15 Les mousses rigides résultantes de polyuréthane ont une densité de 0,08-0,4 g/cm³, de préférence de 0,15-0,35 g/cm³. Comme mentionné précédemment, comme le procédé de l'invention utilise des produits d'addition (I) d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone à titre de composant polyol, de préférence en même temps que des produits d'addition d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène ou
20 des deux à des composés monomères polyfonctionnels spécifiques, les mousses rigides résultantes de polyuréthane ont une résistance thermique et une ténacité élevées, ainsi qu'une haute résistance mécanique, mais elles ne comportent pas de vides. De la sorte, ces mousses sont très durables, même lorsqu'on les utilise dans des applications
25 à hautes températures, et elles conviennent comme éléments de structure d'automobiles, pour des usages intérieurs ou extérieurs.

L'invention sera décrite ci-après de façon plus particulière avec référence à des Exemples mais cependant l'invention n'est pas limitée à ceux-ci.

30 **Exemple de référence n° 1**

Une quantité de 5 kg de 1,4-bis(hydroxyéthoxy)-benzène a été placée dans un réacteur à pression, pourvu d'un thermomètre et d'un dispositif d'agitation, et on y a ajouté 50 g d'hydroxyde de potassium en paillettes. L'intérieur du réacteur a été balayé à
35 l'azote et le mélange a été chauffé jusqu'à 120-130°C pour faire

fondre l'hydroxyde de potassium.

Tout en maintenant la température du mélange à 110-130°C, on a ajouté 20,5 kg d'oxyde d'éthylène au mélange sur une période de 7 heures, puis le mélange a été agité pendant une
5 heure supplémentaire à cette température. Une petite quantité d'oxyde d'éthylène n'ayant pas réagi, restant dans le réacteur, a été enlevée avec de l'azote.

Le mélange de réaction a été refroidi à 90-110°C, et on a ajouté de petites quantités d'eau et 250 g de silicate de
10 magnésium synthétique au mélange de réaction, puis ce mélange a été agité pendant environ une heure. Ensuite, le silicate de magnésium a été séparé par filtration, et les matières résiduelles ont été déshydratées, avec ensuite addition à ces matières de 12 g de di-t-butylhydroxytoluène.

15 Les produits d'addition d'oxyde d'éthylène ainsi obtenus étaient un liquide visqueux jaune pâle contenant 0,02 % d'eau. On a trouvé que les produits d'addition ont un indice d'hydroxyle de 110 et un pH de 6,7, et qu'ils contiennent 18,7 moles d'oxyde d'éthylène ajoutées par mole de 1,4-bis(hydroxyéthoxy)benzène.

20 Exemples 1-5 et Exemple de comparaison I

On a préparé des compositions dont les composants sont présentés par le Tableau 1. Ces compositions ont été injectées à des températures de 28-30°C dans des moules en fer ayant un espace de moulage de 1000 mm x 250 mm x 10 mm et maintenus à 55°C,
25 le moussage se faisant pendant 1,5 minute, pour obtenir des feuilles rigides de mousse de polyuréthane. Les propriétés des feuilles de mousse sont données par le Tableau 1.

Les polyols et les polyisocyanates utilisés étaient les suivants.

30 Polyol A : produits d'addition d'oxyde de propylène à du sucrose/glycérine d'un indice d'hydroxyle de 460;

Polyol B : produits d'addition d'oxyde d'éthylène à du triméthylolpropane d'un indice d'hydroxyle de 920;

35 Polyol C : produits d'addition d'oxyde d'éthylène à du 1,4-bis(hydroxyéthoxy)benzène d'un indice d'hydroxyle de 110; et

Polyol D : produits d'addition d'oxyde de propylène à du sucrose/
dipropylène glycol d'un indice d'hydroxyle de 500.

Polyisocyanate : polyphénylène polyméthylène polyisocyanate (Millionate
MR-200 de la société Nippon Polyuréthane Kogyo K.K.).

5 On a préparé des spécimens d'essai de 13 mm x
110 mm x 10 mm (épaisseur) et de 30 x 30 x 10 mm (épaisseur).
Avec les premiers spécimens, on a mesuré la résistance à la flexion
et le module de flexion avec une portée de 50,8 mm, tandis qu'avec
10 les seconds spécimens, on a mesuré la résistance à la compression
en comprimant les spécimens de 30 % dans la direction de l'épaisseur.
Les résultats sont présentés par le Tableau 1 en tant que propriétés
obtenues.

15 Les spécimens ont été laissés au repos à 100°C pendant
1000 heures, puis la résistance à la flexion, le module de flexion
et la résistance à la compression ont été mesurés de la même manière
que ci-dessus. Les résultats sont présentés par le Tableau 1 à titre
de propriétés après essai de durabilité.

20 Comme on peut le voir, les mousses suivant l'invention
sont bien équilibrées en ce qui concerne la résistance et la ténacité,
mais elles sont également d'une résistance thermique élevée, et de
ce fait d'une durabilité élevée.

Exemple 6

25 Des garnitures de portes, des garnitures de montants
et des panneaux pour tableaux de bord ont été produits en utilisant
les compositions des Exemples 1-5 et de l'Exemple comparatif 1,
et ils ont été montés sur une automobile. Le test de durabilité a
été mené sur 1000 heures sous des conditions de vibration de 1,0-5,0 g,
amplitude de 1,0-40,0 Hz. On n'a constaté aucune fissure ou défor-
30 mation dans les articles moulés avec les compositions des Exemples,
mais on a rencontré des fissures et des déformations dans les articles
moulés en utilisant les compositions de l'Exemple comparatif 1.

TABLEAU I

	Exemples					Exemple comparatif I
	1	2	3	4	5	
COMPOSITIONS *)						
Polyol A	45	50	35	50	-	100
Polyol B	25	25	25	25	25	-
Polyol C	30	25	40	25	40	-
Polyol D	-	-	-	-	35	-
Ethylène glycol	10	10	10	10	10	10
Indice d'hydroxyle du mélange de polyols entier	470	488	435	488	449	460
Eau	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fréon-11	6,0	6,0	6,0	2,0	2,0	6,0
Dabco 33LV	1,5	1,5	1,5	1,5	1,8	1,5
F-335	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Indice d'isocyanate	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
MOUSSES						
Telles que produites						
Densité (g/cm ³)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
Résistance à la flexion (kg/cm ²)	68	62	72	110	103	76
Module de flexion (kg/cm ²)	930	870	1080	2800	2600	1240
Résistance à la compression (kg/cm ²)	18,3	17,1	20,4	36,4	33,4	22,4
Après test de durabilité						
Résistance à la flexion (kg/cm ²)	63	61,5	73	103	98	38
Module de flexion (kg/cm ²)	948	860	1010	2870	2480	740
Résistance à la flexion (kg/cm ²)	18,8	17,0	20,3	34,7	34,2	13,6

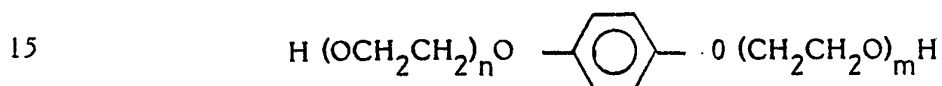
Notes : *) parties en poids.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'éléments de structure intérieurs et extérieurs d'automobiles, composés d'une mousse rigide de polyuréthane, ce procédé comprenant la transformation en mousse d'une composition comprenant :

(a) des polyisocyanates choisis dans le groupe comprenant le diphenylméthane diisocyanate, le polyphénylène polyméthylène polyisocyanate et leurs produits modifiés; et

(b) des polyols qui ont un indice d'hydroxyle de 400-550 et contiennent un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone, d'un indice d'hydroxyle de 60-430, en des quantités de 20-40 % en poids par rapport aux polyols, ce produit d'addition étant représenté par la formule générale :

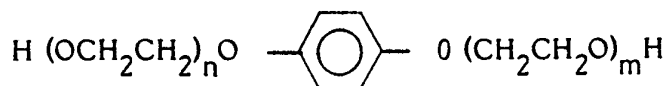


dans laquelle m et n sont respectivement des nombres entiers non inférieurs à 1.

2. Procédé de production d'éléments de structure intérieurs et extérieurs d'automobiles, composés d'une mousse rigide de polyuréthane, ce procédé comprenant la transformation en mousse d'une composition comprenant :

(a) des polyisocyanates choisis dans le groupe comprenant le diphenylméthane diisocyanate, le polyphénylène polyméthylène polyisocyanate et leurs produits modifiés; et

(b) des polyols qui ont un indice d'hydroxyle de 400-550 et contiennent :
 (i) un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à de l'hydroquinone à titre de premier polyol ayant un indice d'hydroxyle de 60-430, en des quantités de 20 à 40 % en poids par rapport aux polyols, ce produit d'addition étant représenté par la formule générale :



où m et n sont respectivement des nombres entiers non inférieurs à 1; et

(ii) un second polyol choisi dans le groupe comprenant les produits d'addition d'oxyde d'alkylène à au moins un membre du groupe comprenant des polyalcools et des composés polyaminés ayant une fonctionnalité de trois ou plus.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le second polyol à un indice d'hydroxyle non inférieur à 400.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le second polyol à un indice d'hydroxyle de 450-1000.

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le second polyol est constitué par au moins un membre choisi dans le groupe comprenant les produits d'addition d'oxyde d'alkylène à des polyalcools aliphatiques, à des polyalcools alicycliques et à des composés polyaminés.

6. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le second polyol est constitué par au moins un membre du groupe comprenant les produits d'addition d'oxyde d'alkylène à du sucrose, à de la glycérine et à du triméthylolpropane.

7. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les polyols contiennent en outre des produits d'addition d'oxyde d'alkylène à des glycols en tant que troisième polyol.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900768
BO 2009

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4211862 (PECHHOLD ET AL) * colonne 1, ligne 21 - colonne 4, ligne 14; revendication 1 * ---	1	C08G18/48 C08G18/65 C08G18/66
A	US-A-4440664 (POLLOCK ET AL) * colonne 2, ligne 34 - colonne 3, ligne 18; revendication 1 * ---	1	
A	US-A-3919128 (BALDINO ET AL) * le document en entier * ---	1	
A	BE-A-787658 (RAYCHEM) * page 7, ligne 20 - page 8, ligne 14; revendications 1-7 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08G
LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 DECEMBRE 1990	Examineur BOURGONJE A. F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8900768
BO 2009

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11/12/90

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4211862	08-07-80	Aucun	
US-A-4440664	03-04-84	Aucun	
US-A-3919128	11-11-75	CA-A- 1021897	29-11-77
		DE-A- 2423993	05-12-74
		FR-A,B 2229737	13-12-74
		GB-A- 1435469	12-05-76
		JP-A,B,C50032300	28-03-75
		NL-A- 7406097	20-11-74
BE-A-787658	19-02-73	Aucun	