



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006443A3

NUMERO DE DEPOT : 09201151

Classif. Internat. : C08J

Date de délivrance le : 30 Aout 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 23 Décembre 1992 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MARCKX Frieda, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU POLYMERIQUE CELLULAIRE ET PREMELANGES UTILISABLES POUR LA PREPARATION DE CE MATERIAU.

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 30 Aout 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

Procédé de préparation d'un matériau polymérique
cellulaire et prémélanges utilisables pour la préparation
de ce matériau

La présente invention concerne un procédé de préparation de matériaux polymériques cellulaires, notamment de mousses de polyuréthane, mettant en oeuvre un agent gonflant physique au potentiel destructeur de l'ozone (ODP) nul, réalisable à pression modérée. Elle concerne aussi des prémélanges utilisables pour la

5 préparation de mousses de polyuréthane.

Dans les procédés de préparation de matériaux polymériques cellulaires, tels que des mousses de polyuréthane, le trichlorofluorométhane (CFC-11), le dichlorodifluorométhane (CFC-12) et

10 dans une moindre mesure, le chlorodifluorométhane (HCFC-22), le trichlorotrifluoroéthane (CFC-113) et le dichlorotétrafluoroéthane (CFC-114) ont été pendant longtemps utilisés comme agents gonflants. En raison de sa très faible conductibilité thermique, le CFC-11 permet d'obtenir des mousses de polyuréthane rigides

15 particulièrement isolantes, lesquelles sont utilisées intensivement comme isolants thermiques, notamment dans les domaines du bâtiment, de la réfrigération et des transports.

Toutefois, les chlorofluoroalcanes complètement halogénés (CFC) traditionnellement utilisés comme agents gonflants sont

20 aujourd'hui suspectés de provoquer la destruction de la couche d'ozone stratosphérique. L'influence qu'un produit peut avoir sur la couche d'ozone est quantifiée par son potentiel destructeur de l'ozone (ODP) et est exprimée relativement à l'ODP du CFC-11.

25 Les hydrofluoroalcanes exempts de chlore ou de brome sont inertes vis-à-vis de la couche d'ozone et ont dès lors été proposés comme agents gonflants dans la fabrication de matériaux polymériques cellulaires. C'est ainsi que dans la demande de brevet WO 91/12289 (DOW CHEMICAL), on propose de préparer une

30 mousse de polyuréthane rigide à cellules fermées en présence d'un

agent gonflant physique comprenant un polyfluorocarbure en C₂-C₆ qui ne contient pas d'atomes de chlore ni de brome. Dans cette demande de brevet, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) est préféré. Dans les exemples, le HFC-134a est mis en oeuvre
5 conjointement avec au moins 50 % molaire de dioxyde de carbone, généré par la réaction d'eau avec l'isocyanate.

Dans le brevet US-4945119 (DOW CHEMICAL) et dans la demande de brevet EP-477920 (ECP ENICHEM POLIMERI), on utilise, pour la fabrication de mousses de polyuréthane, des agents gonflants
10 comprenant des hydrofluoroalcanes. Parmi les hydrofluoroalcanes cités, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est chaque fois préféré.

Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane présente cependant certains inconvénients. Il est gazeux dans les conditions normales de température et de pression (point d'ébullition à pression atmosphérique = - 26,5 °C). Sa solubilité dans les polyols ou dans
15 les isocyanates mis en oeuvre pour la préparation des mousses de polyuréthane, ainsi que dans le polystyrène, est très faible. A pression atmosphérique et température ambiante, la quantité de HFC-134a dissoute dans un polyol classique est de l'ordre d'à peine 2 à 5 % en poids, quantité insuffisante pour obtenir des
20 matériaux polymériques cellulaires de densité adéquate. Certes, à pression plus élevée, des quantités plus importantes peuvent être dissoutes dans le polyol. Cela impose toutefois de recourir à un équipement approprié et coûteux, comportant généralement des installations de stockage et de mélange pressurisées. Lorsque le
25 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est utilisé comme agent gonflant, on observe fréquemment un phénomène de moussage immédiat lors de la formation de la mousse polymérique, connu sous le vocable anglo-saxon "frothing", lié à la trop rapide vaporisation de l'agent
30 gonflant. Ce phénomène de moussage rend la fabrication des matériaux cellulaires plus difficile et en limite les applications possibles. On observe par ailleurs fréquemment l'apparition de crevasses dans les mousses de polyuréthane fabriquées en utilisant du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane comme agent gonflant.
35 Un autre inconvénient de l'utilisation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane comme agent gonflant est lié à la formation d'une

proportion pouvant être importante de cellules ouvertes dans les matériaux cellulaires. Ces différents inconvénients sont à l'origine d'une augmentation de la conductibilité thermique des matériaux cellulaires obtenus avec le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane
5 et d'une chute de leur résistance mécanique.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de matériaux polymériques cellulaires mettant en oeuvre un agent gonflant physique dont l'impact sur la couche d'ozone est nul et qui ne présente pas les inconvénients sus-mentionnés.

10 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un matériau polymérique cellulaire selon lequel on traite une composition à expanser en présence d'une composition d'expansion physique, qui se caractérise en ce que la composition d'expansion comprend du 1,1,2-trifluoroéthane (HFC-143).

15 Par composition d'expansion physique, on entend désigner un composé volatil ou un mélange de composés volatils qui sont sensiblement inertes chimiquement vis-à-vis des matériaux polymériques ou de leurs monomères précurseurs et qui, par passage à l'état gazeux, sont capables de provoquer une expansion
20 volumique desdits matériaux. Par la suite, un tel composé volatil est appelé agent gonflant physique.

Contrairement aux autres fluoroéthanes, tels le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, qui ne permettent pas, lorsqu'ils sont utilisés comme seuls agents gonflants physiques, d'obtenir des
25 matériaux polymériques cellulaires satisfaisants, il a été trouvé, de manière surprenante, que le 1,1,2-trifluoroéthane est un excellent agent gonflant physique pour la production de matériaux polymériques cellulaires, en particulier pour ceux à base de polyuréthane. La qualité des matériaux polymériques
30 cellulaires produits en utilisant cet agent gonflant physique est sensiblement identique à celle des produits obtenus conventionnellement, par exemple à l'aide de CFC-11.

En raison de l'absence de chlore dans sa structure moléculaire, le 1,1,2-trifluoroéthane présente l'avantage de posséder
35 un ODP nul.

Dans le procédé selon l'invention, la composition

d'expansion physique peut être constituée uniquement de 1,1,2-trifluoroéthane. De préférence, elle comprend en outre un ou plusieurs autres agents gonflants physiques. La composition d'expansion physique comprend cependant toujours au moins 10 %
5 molaire de 1,1,2-trifluoroéthane, de préférence au moins 20 % molaire de 1,1,2-trifluoroéthane. De manière particulièrement préférée, elle en contient au moins 40 % molaire.

L'autre agent gonflant est le plus souvent un hydrochloro-
fluoroalcane choisi parmi le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, le
10 1-chloro-1,1-difluoroéthane, le chlorodifluorométhane et un hydrofluoroalcane autre que le 1,1,2-trifluoroéthane, répondant à la formule générale $C_xF_zH_{(2x+2-z)}$ dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 4 et z un nombre entier de x+1 à 2x+1. Des hydrofluoroalcane répondant à la formule générale $C_xF_zH_{(2x+2-z)}$
15 qui peuvent avantageusement être mis en oeuvre comme agents gonflants physiques autre que le 1,1,2-trifluoroéthane dans le procédé selon l'invention sont notamment le difluorométhane, le 1,1-difluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le pentafluoroéthane, le 1,1,1,3,3-pentafluoro-
20 butane ou le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane. Des mélanges de ces autres agents gonflants peuvent également être utilisés. Parmi ces autres agents gonflants, ceux étant ininflammables sont préférés. Les hydrofluoroalcane sont particulièrement préférés. Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est tout particulièrement préféré.
25 Une composition d'expansion physique tout particulièrement préférée dans le procédé selon l'invention comprend un mélange de 1,1,2-trifluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Dans cette composition d'expansion physique tout particulièrement préférée, le rapport molaire 1,1,1,2-tétrafluoroéthane /
30 1,1,2-trifluoroéthane est généralement supérieur à 0,1. Il est de préférence supérieur à 0,3. De manière particulièrement préférée, il est supérieur à 0,5. Ce rapport molaire 1,1,1,2-tétrafluoroéthane / 1,1,2-trifluoroéthane est généralement inférieur à 9. Il est de préférence inférieur à 5.
35 De manière particulièrement préférée, il est inférieur à 3. Les rapports molaires de 0,8 à 2 sont tout particulièrement préférés.

Lorsque la composition d'expansion physique comprend un agent gonflant autre que le 1,1,2-trifluoroéthane ininflammable, la proportion entre le 1,1,2-trifluoroéthane et cet agent gonflant est de préférence réglée de manière telle que la composition d'expansion soit ininflammable.

Dans le procédé selon l'invention, les matériaux polymériques cellulaires sont obtenus par mise en contact intime de la composition d'expansion avec une composition à expander. Selon la nature des matériaux cellulaires fabriqués, la composition à expander renferme soit des monomères réactifs, formant le matériau polymérique par polymérisation, soit le polymère d'ores et déjà synthétisé. La composition à expander peut renfermer divers additifs, tels que des surfactants, des stabilisants, etc. Lorsque la composition à expander contient les monomères réactifs, elle renferme généralement en outre d'autres additifs utiles à la polymérisation.

Dans certains cas, tels que dans les procédés de préparation de mousses de polyuréthane, on peut, à titre auxiliaire, recourir en outre à un agent gonflant chimique constitué d'un composé gazeux généré chimiquement in situ, dans la composition à expander, par la réaction de précurseurs de ce composé gazeux avec certains constituants précurseurs du matériau polymérique. Le dioxyde de carbone, généré par réaction de l'eau avec un excès d'isocyanate, est un agent gonflant chimique préféré. Par rapport aux procédés antérieurs, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des matériaux polymériques cellulaires de très bonne qualité au moyen d'agents gonflants physiques ayant un ODP nul, sans devoir mettre conjointement en oeuvre un agent gonflant chimique en proportion majoritaire. La proportion d'agent gonflant chimique dans la composition du gaz occupant les cellules des matériaux polymériques cellulaires obtenus par le procédé selon l'invention peut varier dans de larges mesures. Habituellement, elle ne dépasse pas 50 % molaire. De préférence, elle ne dépasse pas 40 % molaire. De manière particulièrement préférée, elle ne dépasse pas 35 % molaire. Lorsque le procédé selon l'invention est appliqué à la préparation de mousses de

polyuréthane, la proportion molaire de ces agents gonflants chimiques dans la composition du gaz occupant les cellules des mousses est le plus souvent supérieure à 5 % molaire, de préférence, supérieure à 10 % molaire.

5 La composition d'expansion physique est mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention en une quantité adaptée à la densité du matériau polymérique cellulaire que l'on cherche à obtenir. Il est possible de préparer, grâce au procédé selon l'invention, des matériaux polymériques cellulaires de densité variant entre
10 10 et 200 kg/m³, de préférence entre 15 et 100 kg/m³, de manière particulièrement préférée entre 20 et 80 kg/m³. La quantité de la composition d'expansion physique à mettre en oeuvre dans le procédé selon l'invention varie aussi selon la nature du matériau polymérique, selon la technique utilisée pour la mise en forme du
15 matériau, selon que la mousse désirée est une mousse rigide ou flexible, etc. Généralement, la quantité de la composition d'expansion physique à mettre en oeuvre peut être facilement déterminée par l'homme du métier. En règle générale, la composition d'expansion physique est avantageusement présente en
20 quantité de 0,5 à 20 % du poids total de la composition à expanser et de la composition d'expansion physique. De préférence, la composition d'expansion physique est présente en quantité de 1 à 18 % du poids total de la composition à expanser et de la composition d'expansion physique. De manière particu-
25 lièrement préférée, elle est présente en quantité de 1,5 à 15 % du poids total de la composition à expanser et de la composition d'expansion physique. De manière tout particulièrement préférée, elle est présente en quantité de 2 à 12 % du poids total de la composition à expanser et de la composition d'expansion physique.

30 L'emploi de compositions d'expansion physique selon l'invention est possible dans les différents procédés de préparation de matériaux polymériques cellulaires, notamment dans les procédés connus de préparation de mousses polymériques dans lesquels les réactifs monomériques sont d'abord mélangés avec la
35 composition d'expansion physique, éventuellement conservés sous forme de prémélanges, puis ensuite polymérisés, le caractère exothermique de la réaction entraînant la vaporisation de la

composition d'expansion physique, ce qui provoque l'expansion du matériau polymérique. L'emploi des compositions d'expansion physique selon l'invention est aussi possible dans d'autres procédés d'expansion connus, consistant en l'injection sous
5 pression de la composition d'expansion physique à l'état liquide dans le matériau polymérique, suivie d'une décompression qui provoque le passage de la composition d'expansion physique sous forme gazeuse et, de ce fait, l'expansion du matériau polymérique.

10 A titre d'exemples de matériaux polymériques cellulaires qui peuvent être produits par le procédé selon l'invention, on peut mentionner les matériaux suivants : les polyuréthanes, les polyamides, les polysulfones, les polyoléfines, telles que le polyéthylène et le polypropylène, le polystyrène, le polycarbonate,
15 le polyéthylène téréphtalate, le polychlorure de vinyle, les résines phénoliques, et les copolymères de ces différents matériaux. Différentes techniques de mise en oeuvre bien connues permettant de fabriquer ces matériaux cellulaires sont décrites, par exemple, dans "Encyclopedia of Polymer Science and
20 Engineering", Vol. 3, 1985, pages 1 à 60.

Le procédé selon l'invention peut avantageusement être appliqué à la préparation de polystyrène cellulaire. On a en effet observé que le 1,1,2-trifluoroéthane présente une solubilité satisfaisante dans le polystyrène. Des matériaux
25 cellulaires en polystyrène peuvent être préparés en mettant en oeuvre des méthodes conventionnelles d'extrusion. Typiquement, une composition d'expansion physique comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane est injectée sous pression dans un flux de polystyrène plastifié par chauffage, à l'intérieur d'une
30 extrudeuse, la décompression obtenue à la sortie de l'extrudeuse entraînant le passage de l'agent gonflant physique sous forme gazeuse et, de ce fait, l'expansion du polystyrène par soufflage.

Dans la production de mousses de polystyrène, la composition d'expansion physique est typiquement mise en oeuvre à raison de 5
35 à 20 % du poids du polymère.

Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus

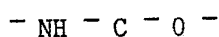
lorsque le procédé de l'invention est appliqué à la préparation de mousses de polyuréthane. On a en effet observé que le 1,1,2-trifluoroéthane est particulièrement soluble dans les polyols mis en oeuvre dans la préparation des mousses de polyuréthane. On peut dès lors obtenir des matériaux cellulaires de densité souhaitée sans devoir travailler à une pression élevée. Le phénomène de moussage (frothing) est très limité, voire inexistant. De plus, les mousses obtenues par le procédé selon l'invention possèdent une proportion de cellules ouvertes très faible, voire nulle. Il en résulte l'obtention aisée d'un matériau cellulaire présentant une conductibilité thermique faible et une résistance mécanique élevée.

De manière très surprenante, on a observé en outre, dans la préparation de mousses de polyuréthane, que lorsque la composition d'expansion physique comprend un mélange de 1,1,2-trifluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, la quantité de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dissoute dans le polyol, à température et pression identiques, est plus importante que lorsque ce produit est utilisé seul. Il en résulte que le procédé de l'invention permet de préparer des mousses de polyuréthane d'excellente qualité de manière plus aisée que les procédés dans lesquels le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est le seul hydrofluoroalcane utilisé comme agent gonflant physique.

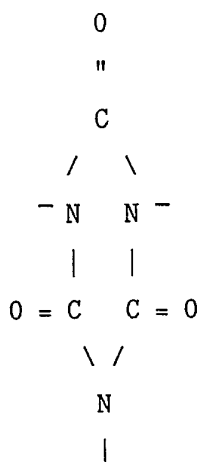
Par polyuréthane, on entend désigner aux fins de la présente invention tous les polymères issus de la réaction de polyols et d'isocyanates comprenant des fonctions uréthanes :

O

"



Le vocable "polyuréthane" englobe donc les polymères issus de la réaction de polyols et d'isocyanates qui contiennent outre des fonctions uréthanes d'autres types de fonctions, telles que par exemple des fonctions isocyanuriques



habituellement désignés sous le vocable "polyuréthane modifié" ou "polyisocyanurate". Il est bien connu que l'obtention de polyuréthane ou de polyuréthane "modifié" dépend essentiellement de l'excès d'isocyanate mis en oeuvre.

- 5 Selon l'invention, les mousses de polyuréthane telles que définies ci-dessus sont obtenues par réaction et expansion de polyols et d'isocyanates en présence des ingrédients usuels bien connus de l'homme de l'art et de la composition d'expansion physique. Une large gamme de polyols déjà divulgués dans l'art
- 10 antérieur peut être utilisée, comprenant notamment les polyéthers polyols et les polyesters polyols. De même, une large gamme d'isocyanates déjà divulgués dans l'art antérieur peut être utilisée dans le procédé de l'invention. Des isocyanates classiquement mis en oeuvre sont, par exemple, des isocyanates
- 15 aliphatiques, tels que le diisocyanate d'hexaméthylène et des isocyanates aromatiques, tels que le diisocyanate de tolylène ou le diisocyanate de diphénylméthane (MDI).

- Comme il est bien connu, la réaction de polymérisation nécessite la présence d'un catalyseur. N'importe quel catalyseur
- 20 habituellement utilisé dans les procédés antérieurs de préparation de mousses de polyuréthane convient au procédé selon l'invention. On peut citer les composés aminés comme, par exemple, la N,N-diméthylcyclohexylamine (DMCHA), la N-méthylmorpholine (NMM), la N,N-diméthylbenzylamine (DB), la triéthyl-
- 25 amine, la N,N,N',N'-tétraméthylènediamine, la diméthyléthanolamine, la triéthylènediamine ou encore les composés de métaux

lourds comme des composés d'étain ou de plomb. En général, la quantité de catalyseur utilisée varie d'environ 0,05 % à environ 2 % en poids par rapport à la quantité de polyol mis en oeuvre.

En fonction des caractéristiques désirées pour le matériau cellulaire, de nombreux autres additifs peuvent être incorporés dans la composition à expander, notamment de l'eau, des stabilisants, des surfactants comme des huiles de silicone, des agents réticulants, comme la glycérine, des agents plastifiants, des agents antioxydants et des agents retardateurs de flamme.

La quantité d'eau mise en oeuvre est adaptée à la proportion de dioxyde de carbone souhaitée dans la composition du gaz occupant les cellules des mousses obtenues par le procédé selon l'invention.

Lorsque le procédé selon l'invention est appliqué aux mousses de polyuréthane, celles-ci sont préparées par réaction des monomères (polyols et isocyanates) contenus dans la composition à expander, avec les différents additifs, dans les proportions requises, en présence de la composition d'expansion physique. En pratique, il est commode de mettre en oeuvre des prémélanges dans lesquels la composition d'expansion physique et divers additifs sont combinés avec un des monomères réactifs, le plus souvent avec le polyol, éventuellement conservés sous cette forme pendant un certain temps, puis mélangés avec l'autre monomère réactif juste avant la préparation de la mousse. Les réactions de polymérisation, d'expansion et de durcissement et les conditions dans lesquelles sont menées ces réactions sont bien connues dans l'art antérieur et ne sont quasiment pas affectées par l'utilisation de 1,1,2-trifluoroéthane comme agent gonflant physique.

L'invention concerne également des prémélanges utilisables pour la préparation de mousses de polyuréthane, comprenant au moins un polyol et une composition d'expansion physique, qui se caractérisent en ce que la composition d'expansion physique comprend du 1,1,2-trifluoroéthane. Les prémélanges selon l'invention peuvent éventuellement comprendre d'autres agents gonflants, tels que définis plus haut.

Les polyols compris dans les prémélanges selon l'invention sont typiquement les polyols classiquement mis en oeuvre dans la préparation de mousses de polyuréthane, tels que des polyéthers polyols et des polyesters polyols.

5 Classiquement, les prémélanges selon l'invention peuvent comprendre en outre divers additifs choisis parmi les catalyseurs de polymérisation, les stabilisants, les surfactants tels que les huiles de silicone, les agents réticulants tels que la glycérine, les agents plastifiants, les agents antioxydants et les agents
10 retardateurs de flamme.

La composition d'expansion physique constitue généralement de 1 à 30 %, de préférence de 2 à 25 %, du poids du prémélange.

Les prémélanges selon l'invention présentent, à même
15 quantité molaire globale de la composition d'expansion physique, une tension de vapeur très nettement inférieure à celle de prémélanges renfermant du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane comme seul agent gonflant physique. Leur manipulation et leur stockage s'en trouvent fortement facilités.

Les exemples 1 et 2 suivants illustrent l'invention. Les
20 exemples 3c et 4c ont été réalisés à titre de comparaison.

Exemples 1-4c

Dans l'exemple 1, une mousse de polyuréthane rigide a été préparée au départ d'une composition comprenant un diisocyanate de diphenylméthane polymérique DESMODUR® 44V20 commercialisé par
25 BAYER, un polyol aminé ARCOL® 3770 commercialisé par ARCO, un surfactant siliconé TEGOSTAB® B 1048 commercialisé par Th. GOLDSCHMIDT, de la N-méthylmorpholine (NMM), de l'eau et une composition d'expansion constituée exclusivement de 1,1,2-trifluoroéthane. Le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) et le
30 polyol ont été introduits dans des rapports tels que l'index soit de 110.

Dans l'exemple 2, la composition d'expansion physique est constituée de 1,1,2-trifluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

35 A titre de comparaison, dans l'exemple 3c, la composition d'expansion a consisté en 100 % de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et,

dans l'exemple 4c, en 100 % de trichlorofluorométhane.

Les mousses ont été préparées par ajout progressif de la composition d'expansion physique préalablement liquéfiée par refroidissement, au mélange de tous les ingrédients à l'exception
5 du MDI, préalablement refroidi à - 28 °C. Dans l'exemple 2, le 1,1,2-trifluoroéthane a d'abord été ajouté, puis ensuite le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

Dans l'exemple 3c, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane a été ajouté en large excès, de manière à atteindre la limite de solubilité du
10 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans le polyol.

Après addition de la composition d'expansion, la température du prémélange était, dans chaque cas, d'environ - 7 °C. La quantité d'agent gonflant physique dissoute dans le prémélange a été mesurée par pesée.

15 Le MDI, préalablement refroidi à environ 3 °C, a ensuite été ajouté au prémélange. La composition obtenue a été mélangée intimement pendant 25 secondes au moyen d'un agitateur de type multipale tournant à 1600 tours par minute, puis transvasée dans un moule à expansion libre.

20 Les formulations mises en oeuvre, les paramètres de réactivité, la teneur en agents gonflants dans la mousse et les propriétés des différentes mousses obtenues sont rassemblés au tableau I.

TABLEAU I

EXEMPLE N°	1	2	3c	4c
FORMULATION (parts en poids)				
MDI DESMODUR 44V20	141,5	141,5	141,5	141,5
Polyol ARCOL 3770	100	100	100	100
Silicone TEGOSTAB B 1048	2	2	2	2
Eau	1	1	1	1
NMM	3,5	3,5	3,5	3,5
1,1,2-trifluoroéthane	13,2	10	-	-
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	10,5	7,5	-
trichlorofluorométhane	-	-	-	28
REACTIVITE				
Temps de crème, sec	37	40	40	19
Temps de fil, sec	66	110	72	50
Temps de montée, sec	105	160	98	80
Temps hors colle, sec	95	140	85	65
Temps de durcissement, min	4	4,5	5	4,5
CARACTERISTIQUES DES MOUSSES				
Densité, kg/m ³	33,3	32,0	51,6	32,4
Quantité d'agent gonflant dans la mousse (g/kg mousse)				
Dioxyde de carbone (1)	9,5	9,1	9,5	8,8
1,1,2-trifluoroéthane (2)	50,6	18,3	-	-
1,1,1,2-tétrafluoroéthane(2)	-	26,3	20,3	-
Conductibilité thermique, W/m.K				
après 1 jour à temp.amb.	0,023	0,024	0,024	0,020
7 jours à 50 °C	0,027	0,028	0,028	0,024
21 jours à 50 °C	0,030	0,030	0,030	0,027

(1) quantité théorique; (2) quantité mesurée

Une comparaison des résultats des exemples 1 et 2 avec ceux de l'exemple 3c fait apparaître l'avantage lié à l'utilisation d'une composition comprenant du 1,1,2-trifluoroéthane pour ce qui concerne la légèreté de la mousse produite.

5 Une comparaison des résultats des exemples 2 et 3c montre que, lorsque l'agent gonflant physique comprend un mélange de 1,1,2-trifluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, la quantité de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dissoute dans le prémélange, à température et pression identiques, est plus impor-
10 tante qu'en absence de 1,1,2-trifluoroéthane. De même, la quantité de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane incorporée dans la mousse est plus importante en présence de 1,1,2-trifluoroéthane.

Ces exemples montrent que, dans des conditions identiques de température et de pression, il est possible, de préparer des
15 mousses de polyuréthane de densité satisfaisante au moyen de HFC-143 ou d'un mélange de HFC-143 et de HFC-134a, comme agent gonflant physique. Cela n'est par contre pas possible avec du HFC-134a seul.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de préparation d'un matériau polymérique cellulaire selon lequel on traite une composition à expanser en présence d'une composition d'expansion physique, caractérisé en
5 ce que la composition d'expansion comprend du 1,1,2-trifluoroéthane.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition d'expansion comprend en outre un hydrochloro-
fluoroalcane ou un hydrofluoroalcane autre que le 1,1,2-tri-
10 fluoroéthane.

3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'hydrofluoroalcane autre que le 1,1,2-trifluoroéthane répond à la formule générale $C_xF_zH(2x+2-z)$ dans laquelle x représente un nombre entier de 1 à 4 et z un nombre entier de x+1 à 2x+1.

15 4 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'hydrofluoroalcane est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

5 - Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la composition d'expansion comprend le 1,1,2-trifluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans un rapport molaire
20 1,1,1,2-tétrafluoroéthane / 1,1,2-trifluoroéthane compris entre 0,1 et 9.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition d'expansion est présente en quantité de 0,5 à 20 % du poids total de la composition à
25 expanser et de la composition d'expansion.

7 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel le matériau polymérique cellulaire est une mousse de polyuréthane.

8 - Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7
30 dans lequel le matériau polymérique cellulaire est une mousse de polystyrène.

9 - Prémélanges utilisables pour la préparation de mousses de polyuréthane, comprenant au moins un polyol et une composition d'expansion physique, caractérisés en ce que la composition d'expansion comprend du 1,1,2-trifluoroéthane.

- 5 10 - Prémélanges selon la revendication 9 caractérisés en ce que la composition d'expansion constitue de 1 à 30 % du poids du prémélange.



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 9201151
BO 4079

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	EP-A-0 427 533 (DOW CHEMICAL CORPORATION) * revendications 1-10 * ---	1-10	C08J9/14
A	EP-A-0 398 148 (DOW CHEMICAL CORPORATION) * page 3, ligne 20 - ligne 55 * * revendications 1,4,6 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche 09 AOUT 1993		Examineur OUDOT R.	
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 9201151
BO 4079

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.

09/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0427533	15-05-91	US-A- 5011866	30-04-91
		AU-A- 6586790	16-05-91
		CA-A- 2029023	09-05-91
		JP-A- 3188137	16-08-91

EP-A-0398148	22-11-90	US-A- 4972003	20-11-90
		AU-B- 622023	26-03-92
		AU-A- 5482690	15-11-90
		CA-A- 2016328	10-11-90
		JP-A- 3007738	14-01-91
