

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 612 192

②1 N° d'enregistrement national : **88 03121**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 G 18/14, 18/66, 18/76; C 08 L 75/04;
C 08 J 5/04, 9/14; C 08 K 13/04 // B 29 C 39/02, 67/20,
67/14; F 25 D 23/08; (C 08 L 75/04, 83:04) (C 08 K
13/04, 3:00, 5:02) (C 08 K 5:17, 5:57, 7:14) (B 29 K
75:00).

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 10 mars 1988.

③0 Priorité : BR, 11 mars 1987, n° 8701098.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 37 du 16 septembre 1988.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *BRASTEMP S/A.* — BR.

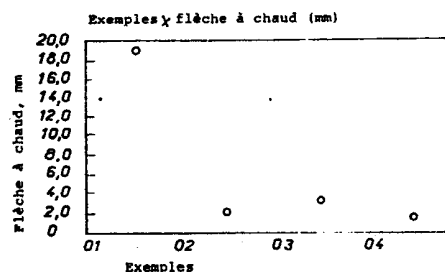
⑦2 Inventeur(s) : Sodario Olzewski Souto ; Wilson Gon-
çalves de Moura.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés.

⑤4 Procédé de préparation de polyuréthane rigide.

⑤7 L'invention a trait à un procédé de préparation de polyu-
réthane rigide, cellulaire ou microcellulaire, renforcé ou non,
ayant une masse volumique de 0,20 à 1,30 g/cm³, par mé-
lange d'une résine constituée de polyéther polyol et/ou de
polyester polyol définis avec un polyisocyanate aromatique
choisi parmi le toluène diisocyanate TDI et le diphenylméthane
diisocyanate MDI ayant des propriétés définies et facultative-
ment des additifs modifiant les propriétés du polyuréthane
produit.



FR 2 612 192 - A1

D

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de polyuréthane rigide, renforcé ou non, convenant pour remplacer les tôles et autres parties en acier d'appareils ménagers, tels que les réfrigérateurs, les congélateurs, les machines à laver le linge, les machines à laver la vaisselle, les armoires sèche-linge et les fours à micro-ondes.

Les procédés actuellement connus pour la fabrication des appareils ménagers dits de la gamme blanche présentent certains inconvénients liés à l'utilisation de panneaux d'acier et d'autres éléments de construction en acier. Dans ces techniques classiques, l'utilisation d'éléments, en particulier de tôles, en acier limite les variations de formes de l'ensemble, nécessite diverses opérations de fabrication pour la réalisation finale de l'ensemble de l'appareil ménager, un garnissage interne des panneaux avec un matériau isolant dans le cas des réfrigérateurs et des congélateurs, ainsi que des traitements spéciaux pour réduire au minimum les effets de la corrosion qui n'est jamais entièrement éliminée.

Par suite des difficultés de l'art antérieur dans la fabrication de ces appareils ménagers, on a mis au point un nouveau produit en polyuréthane pour la construction des panneaux et des autres parties de ces appareils. Le remplacement des éléments métalliques par des éléments en polyuréthane dans les véhicules automobiles, par exemple les pare-chocs, et dans d'autres domaines industriels, est bien connu. Cependant, beaucoup des produits polyuréthaniques connus qui remplacent les éléments métalliques sont sous forme d'élastomères ayant un allongement supérieur à 100 % selon la norme ASTM D-638 de 1977 relative à la méthode d'essai de l'allongement. Egalement, ces composites polyuréthaniques, obtenus à partir de la réaction chimique fondamentale entre une composition contenant des groupes hydroxyles (polyols) et une composition contenant des radicaux NCO (polyisocyanates aromatiques) en présence de catalyseurs et d'autres additifs d'ajustement des propriétés, présentent des caractéristiques élastomères qui les rendent impropres au remplacement des éléments métalliques rigides dans les appareils ménagers de la gamme blanche définis ci-dessus.

Des exemples de ces polyuréthanes élastomères utilisés dans

les procédés dits de moulage par injection avec réaction figurent dans les brevets US 4 243 760, 4 444 910 et 4 540 768 qui décrivent la réaction d'un polyol (polyéther, polyester aminé ou polymère) ayant un poids moléculaire élevé, d'un polyisocyanate (aromatique ou autre) et d'un agent d'allongement de chaîne (diamine aromatique ou à terminaison amine). D'autres produits polyuréthaniques couramment connus sont sous forme de polyuréthanes rigides non élastomères qui résultent également fondamentalement de la réaction d'un polyol avec un polyisocyanate en présence de catalyseurs, d'agents d'allongement de chaîne et d'autres additifs. Bien que ce soient des produits rigides, ces polyuréthanes ne sont pas cellulaires, si bien que l'on obtient des produits ayant une dureté élevée et indésirable et un faible pouvoir d'isolement thermique, ce qui les rend impropres à la construction des panneaux de ces appareils ménagers, et également leurs caractéristiques d'isolement thermique les rendent impropres à la construction de panneaux pour réfrigérateurs et congélateurs.

Le document BR 188 162/67 décrit une matière polyuréthanique, du type mentionné ci-dessus, qui comprend l'addition d'une petite quantité d'une résine époxyde non durcie à une composition contenant une résine polyuréthanique, pour accroître la résistance à la déformation à chaud et la stabilité de la couleur des produits polyuréthaniques non élastomères et non cellulaires rigides.

On prépare également d'autres produits polyuréthaniques connus par réaction de trois polyols avec des polyisocyanates et le document BR 7 904 252 décrit un polyuréthane de ce type ayant un rapport des modules de flexion à -29°C et à 70°C ne dépassant pas -3,4, un des trois polyols ayant une réactivité vis-à-vis du polyisocyanate supérieure à la réactivité de chacun des deux autres polyols (compositions à hydrogène actif). Egalement dans ce cas, les produits polyuréthaniques obtenus ont des caractéristiques qui les rendent impropres au remplacement des panneaux métalliques dans les appareils ménagers de la gamme blanche, car ils utilisent nécessairement trois polyols et ont un rapport des modules de flexion qui, bien qu'il se situe dans la gamme de la présente invention, correspond à des valeurs expérimentales trop faibles pour permettre l'utilisation dans des appareils ménagers.

L'invention concerne un procédé pour la préparation d'un polyuréthane cellulaire ou microcellulaire thermostable rigide, renforcé ou non, ayant un allongement inférieur à 100 %, de préférence se situant entre 2 et 50 %, et une masse volumique entre 0,20 et 1,30 g/cm³, de préférence d'environ 0,60 g/cm³, le produit polyuréthanique rigide étant obtenu par mélange et réaction de : une résine constituée d'au moins un polyéther polyol et/ou un polyester polyol choisis parmi ceux aminés et non aminés, dérivés du saccharose et de l'oxyde de propylène, ayant un poids moléculaire compris entre 100 et 5 000, un indice d'hydroxyle entre 30 et 500 et une viscosité de 10 à 1 000 Pa.s en une quantité de 5 à 100 parties en poids relativement à la résine ; et un polyisocyanate aromatique choisi dans le groupe constitué par le toluène diisocyanate (TDI) et le diphenylméthane diisocyanate (MDI) ayant une viscosité de 0,8 à 100 Pa.s, avec un pourcentage de NCO de 30 à 40, en des quantités de 90 à 150 parties en poids, le rapport de mélange entre le composant isocyanate (NCO) et la résine (OH), NCO/OH, se situant entre 0,60 et 2,20.

L'invention concerne également le produit obtenu par la réaction précitée.

En plus des compositions fondamentales mentionnées ci-dessus (polyols et polyisocyanates), le produit en question peut comprendre comme composants réagissants, des agents d'ajustement de la taille des cellules, des agents d'allongement de chaîne, des agents d'expansion, des agents de renfort et des agents ignifuges.

Le produit polyuréthanique rigide obtenu à partir des réactions mentionnées ci-dessus est particulièrement utile pour le remplacement des tôles d'acier dans les appareils ménagers, en particulier ceux dits de la gamme blanche, car ils présentent les avantages suivants :

- la composition polyuréthanique peut être injectée et prend la forme du moule, ce qui assure une plus grande souplesse de conception ;
- son cycle de mise en oeuvre est court, ce qui accroît la productivité ;
- c'est un matériau isolant recommandé pour les systèmes nécessitant la conservation de l'énergie et des aliments, tels que les

réfrigérateurs et les congélateurs ;

- c'est un matériau résistant à la corrosion, ce qui résout les problèmes du remplacement des pièces usées par l'oxydation ou la corrosion provoquées par les produits chimiques ;

5 - il peut être peint selon des procédés classiques, ce qui facilite son utilisation à des fins esthétiques ;

- il permet l'application de décorations avec des formes et des procédés très divers, tels que le marquage à chaud à l'aide d'adhésifs, la sérigraphie, etc ; et

10 - il possède une résistance mécanique aux températures basses et élevées.

La composition pour l'obtention du polymère polyuréthanique rigide ayant des propriétés physico-chimiques appropriées au remplacement de l'acier dans les appareils ménagers est directement
15 liée au choix des matières premières et aux quantités utilisées.

La matière première utilisée dans la production de la résine comprend fondamentalement :

a) un mélange de polyéther polyols et de polyester polyols, aminés ou non, dérivés du saccharose et de l'oxyde de propylène, ayant un poids moléculaire compris entre 100 et 3 000, un indice
20 d'hydroxyle de 30 à 450 et une viscosité de 10 à 1 000 Pa.s ; la quantité utilisée se situant entre 5 et 100 parties en poids relativement à la résine. Les polyéther polyols sont préparés par réaction d'un oxyde d'alkylène et de ses dérivés avec des
25 compositions contenant un hydrogène actif comme promoteur. Les oxydes d'alkylènes les plus couramment utilisés sont, par exemple, l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. Les promoteurs de choix comprennent l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le butanediol, la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol,
30 le saccharose et leurs mélanges. D'autres promoteurs pour les polyols aminés sont : l'ammoniac, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la toluènediamine, le diaminodiphénylméthane, la triéthylènetétramine, l'éthanolamine et leurs mélanges.

Comme exemples de procédés pour l'obtention de polyéther
35 polyols, on peut mentionner les brevets US n° 2 948 757 et 3 000 963.

Les polyester polyols résultent de la réaction d'un acide ou

anhydride carboxyliques avec un alcool polyhydroxylé. Les acides les plus courants sont l'acide adipique, l'acide phtalique et l'anhydride phtalique ; les alcools sont l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol, le triméthylolpropane, le mannitol, le saccharose et leurs mélanges. En plus du mélange précité, la résine peut également contenir :

b) Un agent d'ajustement de la taille des cellules formées, également appelé agent de réduction de la tension superficielle ou agent tensio-actif, qui est une silicone dérivée du polydiméthylsiloxane, employé à raison de 0,1 à 5 parties en poids relativement à la résine. Le brevet US n° 3 194 773 décrit des agents de ce type.

c) Un agent d'allongement de chaîne, qui peut être un diol, un triol ou des amines, telles que la glycérine, le diéthylèneglycol, le 1,4-butanediol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, la diéthylènediamine, le 2,4-diaminotoluène, la 1,3-phénylènediamine, la 1,4-phénylènediamine et leurs mélanges, utilisé à raison de 0 à 30 parties en poids relativement à la résine.

d) Des agents d'expansion responsables de l'expansion et du faible coefficient de conductivité thermique (facteur K) du polymère formé, qui est un trichloromonofluorométhane, utilisés à raison de 0 à 50 parties en poids relativement à la résine.

e) Un catalyseur à base d'amines tertiaires et/ou d'étain, responsable de la direction et de la vitesse de la réaction et du temps de durcissement, tel que le 1,3-diaminopropane, l'éthanolamine, la diéthylènediamine, la tétraméthylènediamine, le diaminocyclohexane, l'hexaméthylènediamine, la triéthylènetétramine, la diméthylcyclohexylamine, la tétraéthylènepentamine, l'octoate d'étain, l'oléate d'étain, le dilaurate de dibutylétain, le dioctoate de dibutylétain et leurs mélanges, utilisé à raison de 0,1 à 8 parties en poids relativement à la résine.

f) Un agent de renforcement responsable de la nature structurale du polymère formé : on utilise des fibres de verre broyées ou concassées de même que des pellicules de riz, des pellicules de café, des pellicules de maïs et des fils de polypropylène, des charges minérales, telles que le carbonate de calcium, le talc, le mica, des microsphères de verre, etc., utilisés à raison de 0 à 50 parties en poids relativement à la résine.

g) Un agent ignifuge, qui est le N,N-(2-hydroxyéthyl)amino-éthylphosphate de diéthyle ou le phosphate de tri(β -chloro-isopropyle), utilisé à raison de 5 à 30 parties en poids relativement à la résine.

5 On mélange la résine formée à partir des éléments définis ci-dessus de façon stoechiométrique avec un polyisocyanate aromatique apportant les groupes NCO qui, par réaction avec les autres composants, forme le polyuréthane. Les matières premières les plus couramment utilisées sont le toluène diisocyanate (TDI), le
10 diphenylméthane diisocyanate (MDI) et un prépolymère de TDI ou de MDI ayant une viscosité comprise entre 0,8 et 100 Pa.s et un pourcentage de NCO de 30 à 40, utilisés à raison de 90 à 150 parties en poids.

Il existe divers procédés de préparation des isocyanates,
15 mais, dans l'industrie, on utilise la phosgénation d'amines primaires. La voie principale d'obtention du TDI part du toluène dont la nitration fournit un mélange de mononitrotoluènes isomères ; après une nouvelle nitration, on obtient le 2,4-dinitrotoluène (80 %) et le 2,6-dinitrotoluène (20 %) ; après réduction et
20 phosgénation, on obtient le toluène diisocyanate 80/20, un mélange d'isomères appelé dans le commerce TDI.

La voie d'obtention du MDI part de l'aniline et du formaldéhyde ; après condensation puis phosgénation, on obtient le diphenylméthane 4,4-diisocyanate, appelé dans le commerce MDI.

25 Le mélange des matières premières du composant "a" au composant "g" en des proportions définies est appelé résine.

La composition polyuréthanique rigide résulte de la réaction chimique entre la résine et l'isocyanate que l'on effectue à l'aide d'une machine d'injection appropriée pour former un mélange des deux
30 composants.

Le procédé d'obtention de pièces et de panneaux rigides en polyuréthane, renforcés ou non, ayant une masse volumique comprise entre 0,20 et 1,30 g/cm³, est réalisé par injection de ce mélange dans un moule approprié capable de résister à la pression
35 d'expansion. En quelques secondes, le mélange prend la forme du moule et, en 1 à 10 minutes, la pièce est achevée et peut être démoulée. Comme pour d'autres matières polymères, les propriétés des

polymères polyuréthaniques sont liées au poids moléculaire, aux forces intermoléculaires, à la rigidité, aux segments de la chaîne polymère, à la cristallinité et au degré de réticulation. Des essais de résistance mécanique ont montré qu'un accroissement des

5 composants mentionnés ci-dessus n'entraîne pas un accroissement directement proportionnel des propriétés des polymères uréthaniques. C'est exactement ce qui se produit dans l'invention ; le choix des constituants de la matière première est fondamental pour l'obtention d'un produit ayant les propriétés d'isolement thermique, de

10 résistance au choc, de résistance mécanique et de résistance à la corrosion appropriées au remplacement de l'acier dans les appareils ménagers. Des exemples, ne limitant pas l'invention, des compositions des matières et des propriétés sont présentés ci-après.

EXEMPLE 1

15 Pour préparer la résine, on mélange les matières premières suivantes : 40 parties en poids d'un polyéther polyol ayant un poids moléculaire de 450 et un indice d'hydroxyle de 410, 5 parties en poids d'un polyéther polyol ayant un poids moléculaire de 1 000 et un indice d'hydroxyle de 110, 30 parties en poids d'un polyéther

20 polyol ayant un poids moléculaire de 4 700 et un indice d'hydroxyle de 34, 60 parties d'un polyester polyol ayant un poids moléculaire de 280 et un indice d'hydroxyle de 430, 2 parties en poids d'un agent tensio-actif dérivé du diméthylpolysiloxane ayant un poids moléculaire de 5 000 et un indice d'hydroxyle de 115, 2,5 parties en

25 poids d'une amine catalytique constituée de diméthylcyclohexylamine et 20 parties en poids de trichloromonofluorométhane. On mélange avec 98,8 parties en poids de toluène diisocyanate dans un mélangeur approprié à une vitesse contrôlée, puis on injecte le mélange dans un moule rectangulaire. Après durcissement, on démoule les

30 échantillons pour effectuer les essais figurant dans le tableau 2.

EXEMPLE 2

Pour préparer la résine, on mélange 50 parties en poids d'un polyéther polyol ayant un poids moléculaire de 450 et un indice d'hydroxyle de 410, 50 parties en poids d'un polyéther polyol aminé

35 ayant un poids moléculaire de 480 et un indice d'hydroxyle de 470, 2,5 parties en poids d'un diméthylpolysiloxane tensio-actif ayant un poids moléculaire de 5 000, 2 parties en poids de catalyseur

constitué de tétraméthylènediamine et 10 parties en poids de trichloromonofluorométhane. On mélange cette résine avec 110 parties en poids de diphénylméthane diisocyanate dans un mélangeur approprié à vitesse contrôlée, puis on injecte le mélange dans un moule
5 rectangulaire. On démoule les échantillons après durcissement pour effectuer les essais indiqués dans le tableau 2.

EXEMPLE 3

Pour préparer la résine, on mélange 80 parties en poids d'un polyéther polyol ayant un poids moléculaire de 450 et un indice
10 d'hydroxyle de 410, 20 parties en poids d'un polyester polyol ayant un poids moléculaire de 280 et un indice d'hydroxyle de 430, 2,5 parties en poids d'un diméthylsiloxane ayant un poids moléculaire de 5 000 dissous dans du dipropylèneglycol ayant un indice d'hydroxyle de 115, 3,0 parties en poids de tétraméthyléthyl-
15 lènediamine et 10 parties en poids de trichloromonofluorométhane. On mélange cette résine avec 120 parties en poids de diphénylméthane diisocyanate dans un mélangeur approprié à une vitesse contrôlée et on injecte le mélange dans un moule rectangulaire. Après durcissement, on démoule les échantillons pour effectuer les essais
20 indiqués dans le tableau 2.

EXEMPLE 4

Pour préparer la résine, on mélange 80 parties en poids d'un polyéther polyol ayant un poids moléculaire de 450 et un indice d'hydroxyle de 410, 20 parties en poids d'un polyester polyol ayant
25 un poids moléculaire de 280 et un indice d'hydroxyle de 430, 3,0 parties en poids de diméthylpolysiloxane, 3,0 parties en poids de tétraméthyléthylènediamine, 10 parties en poids de trichloromonofluorométhane et 5 parties en poids de fibres de verre broyées longues de 3,1 mm.

30 On mélange cette résine avec 120 parties en poids de toluène diisocyanate dans un mélangeur approprié à vitesse contrôlée puis on injecte le mélange dans un moule rectangulaire. On prélève des échantillons après durcissement pour effectuer les essais indiqués dans le tableau 2.

TABLEAU 1
Caractéristiques de la matière première
& NCO

Produits	Viscosité		Indice d'OH	PM	Masse volumique		Indice de réfraction
	Pa.s				g/cm ³		
Polyol I	800		410	450	1,080		1,467
Polyol II	17,5		110	1 000	1,008		1,451
Polyol III	100		34	4 700	1,018		1,456
Polyol IV	500		470	480	1,110		1,478
Polyol V	1 000		430	280	1,236		1,587
Diméthylpolysiloxane	43,4		115	5 000	1,052		1,454
Tétraméthyléthylènediamine	0,4		-	116	0,770		-
Diméthylchlorohexylamine	0,3		-	127	0,850		-
Trichloromonofluorométhane	-		-	137,4	-		-
Toluène diisocyanate	1		-	182,2	1,25		-
Diphénylméthane diisocyanate	12-80		-	242	1,23		-

9

Nota : Les polyols I, II, III sont des polyéthers dérivés de saccharose et d'oxyde de propylène.

Le polyol IV est un polyéther aminé dérivé du saccharose et de l'oxyde de propylène polymérisé avec une amine tertiaire.

Le polyol V est un polyester dérivé d'un reste de téréphthalate de diméthyle et de dipropylèneglycol.

TABLEAU 2

	Propriétés	Exemples			
		1	2	3	4
	Masse volumique, g/cm ³	0,40	0,60	0,60	0,60
5	Temps de crémage, s	13	18	16	19
	Temps de gélification, s	36	40	33	33
	Temps hors collant, s	60	55	49	65
	Temps d'agitation, s	4	6	6	10
	Température du moule, °C	25	25	25	25
	Démoulage, min	20	10	10	20
10	Flèche à 50°C, mm	19	2	3	1,5
	Flèche à 70°C, mm	30	10	5	2
	Résistance à la traction, MPa	12	20	15	21
	Allongement, %	3	3	10	4
	Résistance à la flexion, MPa	0,7	36,5	32,8	37,5
	Facteur K, K/m.K	0,048	0,038	0,041	0,042
	Absorption de l'eau, %	4	0,7	1,4	3
15	Dureté Shore A	80	100	100	100
	Dureté Rockwell R	110	100	63	53
	Résistance à la corrosion	*	*	*	*
	Résistance au choc Izod, J/m	0,3	13,7	20,8	21,4
	* non corrodable.				

EFFET DU POLYOL

20 La réaction des groupes hydroxyles des polyols avec l'isocyanate est un exemple typique de formation de polyuréthane ; les différences des indices d'hydroxyle et des poids moléculaires assurent des propriétés différentes au groupe formé.

25 Dans le cas des polymères rigides, comme c'est le cas dans l'invention, les graphiques illustrés par les figures 1, 2, 4 et 5 annexées montrent une amélioration de la résistance mécanique des produits par diminution du taux de polyols de poids moléculaire élevé et accroissement du taux de polyols de bas poids moléculaire. En général, on utilise les polyols de bas poids moléculaire et

30 d'indice d'hydroxyle élevé pour les polymères rigides cellulaires ou microcellulaires, tandis que l'on utilise les polyols de poids moléculaire élevé et d'indice d'hydroxyle plus faible pour les polymères souples, les élastomères souples, etc. La combinaison de ces polyols confère des propriétés intermédiaires au polymère formé.

35 EFFET DE L'AGENT TENSIO-ACTIF

L'agent tensio-actif ou stabilisant des cellules est un

agent mouillant responsable de l'uniformité de la taille des cellules formées. Un faible taux d'agent tensio-actif produit de grosses cellules non uniformes, tandis qu'un taux approprié produit de petites cellules uniformes. L'effet sur les propriétés est
5 réduit par l'influence des autres composants, mais au niveau microscopique, cet effet peut être observé et mesuré, la taille des cellules pouvant se situer entre 2 et 200 micromètres.

EFFET DU CATALYSEUR

Comme le montre la figure 7, un accroissement du taux de
10 catalyseur réduit le temps de crémage, le temps de gélification et le temps hors collant dans des systèmes semblables, mais dans des systèmes contenant divers polyols, cet effet n'est pas proportionnel. Les catalyseurs de type amine et à base d'étain assurent une réaction rapide entre l'isocyanate et les composés
15 hydroxylés en évitant l'affaissement des cellules, si bien que le polymère peut durcir de façon pré-établie.

EFFET DE L'AGENT GONFLANT

L'agent le plus utilisé pour les polymères rigides est le trichloromonofluorométhane (R-11) qui, en raison de ses propriétés
20 et de son encapsulation dans les cellules, améliore notablement les propriétés isolantes (faible facteur K) du polymère tout en étant un agent physique réduisant la viscosité de la résine et facilitant la mise en oeuvre. La diminution de la concentration du R-11 accroît la densité du polymère et améliore les propriétés
25 mécaniques (voir les figures 1, 2, 4).

L'isolation thermique est fonction non seulement de la quantité de R-11 mais également de celle des autres matières premières, et l'effet obtenu n'est pas directement proportionnel au R-11 (voir la figure 5).

EFFET DE L'ISOCYANATE

La réaction des composés isocyanates avec les composés hydroxylés forme le polymère uréthanique. Dans le cas des polyuréthanes rigides, le choix des matières premières doit viser à former des réticulations conférant une résistance mécanique au
35 polymère formé. Dans les exemples cités, les meilleures propriétés ont été obtenues par emploi de MDI ; cela s'explique par le fait que sa molécule est mieux appropriée à la formation de

réticulation que celle du TDI.

EFFET DES CHARGES

Le rôle des charges est d'accroître la masse et le volume et d'assurer une meilleure résistance mécanique au polymère (voir
5 les figures 1, 2, 3 et 4) ; il faut mentionner l'exemple 4 dans lequel les propriétés mécaniques sont considérablement améliorées par introduction de fibres de verre.

En fonction des effets de chaque matière première sur le polymère final et de leurs propriétés respectives, chaque exemple
10 peut être associé à l'application qui lui correspond ; les exemples 1 à 3 conviennent à la fabrication de panneaux et d'éléments de réfrigérateurs et de congélateurs par suite de leurs propriétés isolantes et de leur résistance à la corrosion ; l'exemple 4 convient à la fabrication de panneaux et d'éléments pour machines à
15 laver le linge, machines à laver la vaisselle, armoires sèche-linge et fours à micro-ondes en raison de la résistance à la traction, de l'effet structural, de la résistance au choc et de l'absence totale de corrosion.

REVENDECATIONS

1. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide, thermostable, cellulaire ou microcellulaire, renforcé ou non, avec un allongement inférieur à 100 %, de préférence entre 2 et 50 %, et
5 ayant une masse volumique comprise entre 0,20 et 1,30 g/cm³, de préférence voisine de 0,60 g/cm³, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de réaction d'une résine constituée d'au moins un polyéther polyol et/ou d'un polyester polyol, choisi parmi ceux qui sont aminés et ceux qui ne le sont pas, dérivé du saccharose et de l'oxyde de
10 propylène, ayant un poids moléculaire de 100 à 5 000, un indice d'hydroxyle entre 30 et 500 et une viscosité de 10 à 1 000 Pa.s en une quantité de 5 à 100 parties en poids relativement à la résine, avec un polyisocyanate aromatique choisi parmi le toluène diisocyanate (TDI) et le diphenylméthane diisocyanate (MDI) ayant
15 une viscosité de 0,8 à 100 Pa.s avec un pourcentage de NCO de 30 à 40 et en une quantité de 90 à 150 parties en poids relativement à la résine.

2. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 5 à
20 100 parties en poids d'un polyéther polyol aminé.

3. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 5 à 50 parties en poids d'un polyéther polyol dérivé de restes de téréphtalate de diméthyle et de dipropylèneglycol.

25 4. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 0,1 à 5 parties en poids d'un agent tensio-actif d'ajustement de la taille des cellules constitué d'une silicone dérivée d'un polydiméthylsiloxane.

30 5. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 0 à 30 parties en poids d'un agent d'allongement de chaîne choisi parmi un diol et un triol.

35 6. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent d'allongement de chaîne est choisi dans le groupe constitué par la glycérine, le diéthylèneglycol et le 1,4-butanediol.

7. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 0 à 30 parties en poids d'un agent d'expansion constitué de trichloromonofluorométhane.

5 8. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 0,1 à 8 parties en poids d'un catalyseur à base d'amines tertiaires et/ou d'étain choisi parmi la tétraméthyléthylènediamine, la diméthylcyclohexylamine, le dilaurate de dibutylétain et l'octoate
10 d'étain.

9. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 0 à 50 parties en poids d'un agent de renfort choisi dans le groupe constitué par un stratifil de verre broyé ou concassé, des
15 enveloppes de riz, de maïs ou de café, des fils de polypropylène ou de polyéthylène et des charges minérales.

10. Procédé pour la préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine comprend 5 à 30 parties en poids d'un agent ignifuge constitué par le N,N-bis(2-
20 hydroxyéthyl)aminoéthylphosphonate de diéthyle ou le phosphate de tri(β-chloro-isopropyle).

1 / 4.

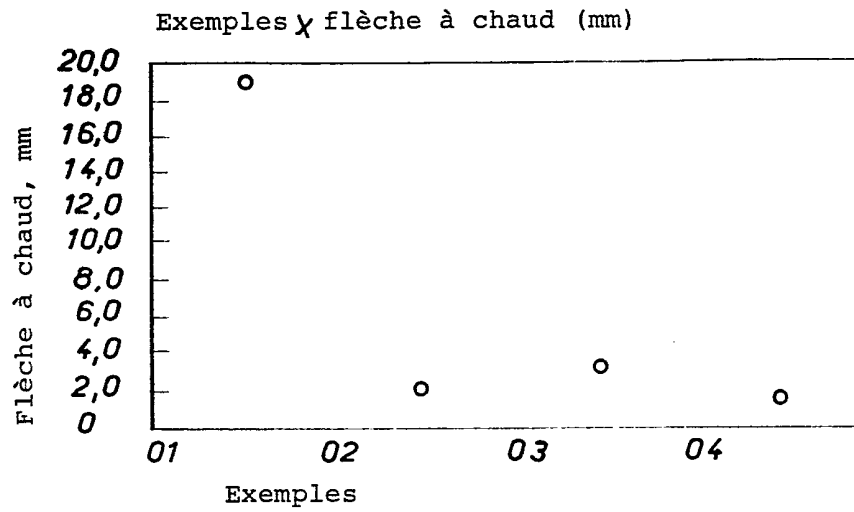


FIG.1

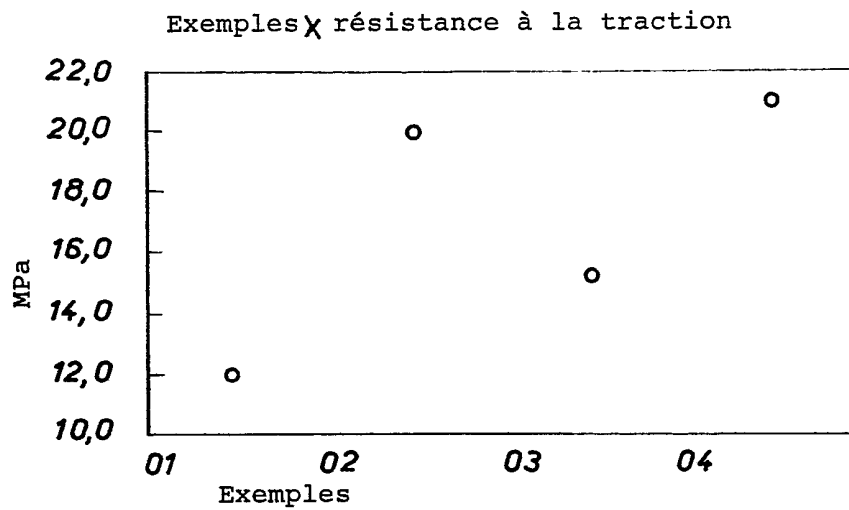


FIG.2

2 / 4.

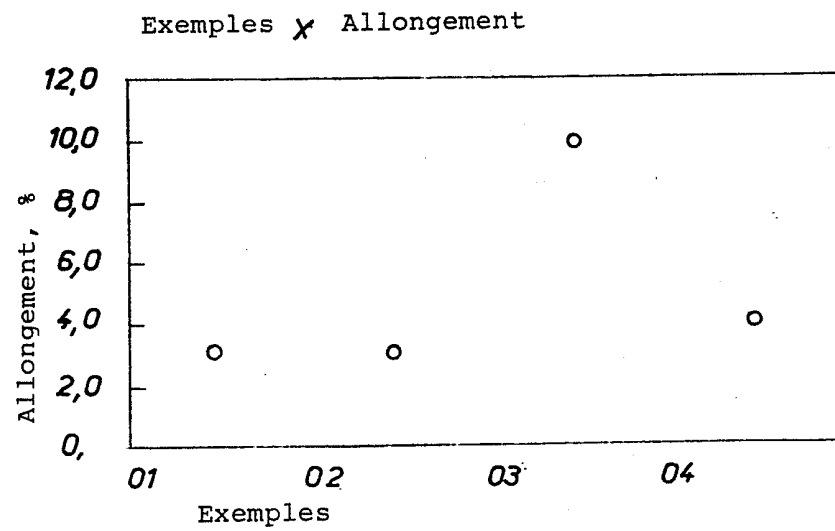


FIG.3

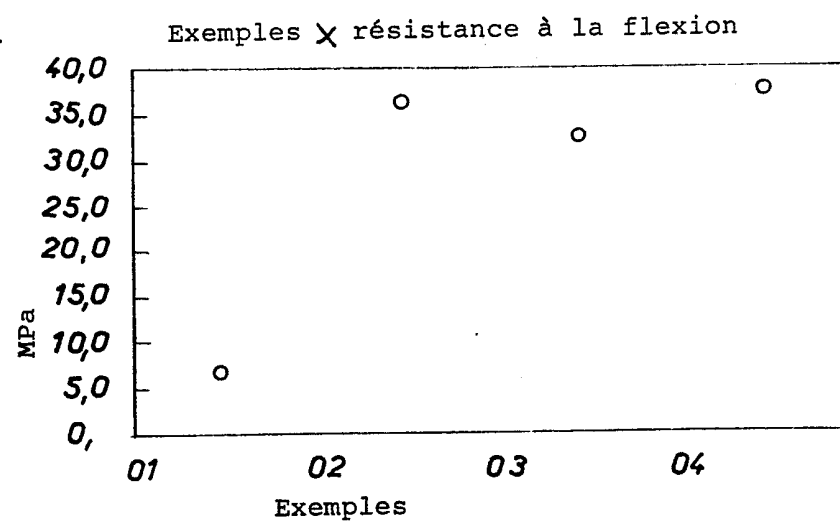


FIG.4

3 / 4.

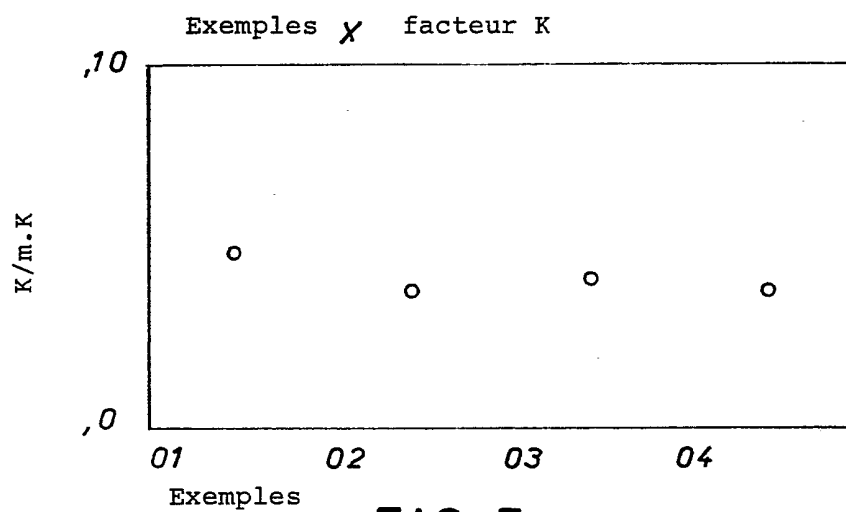


FIG.5

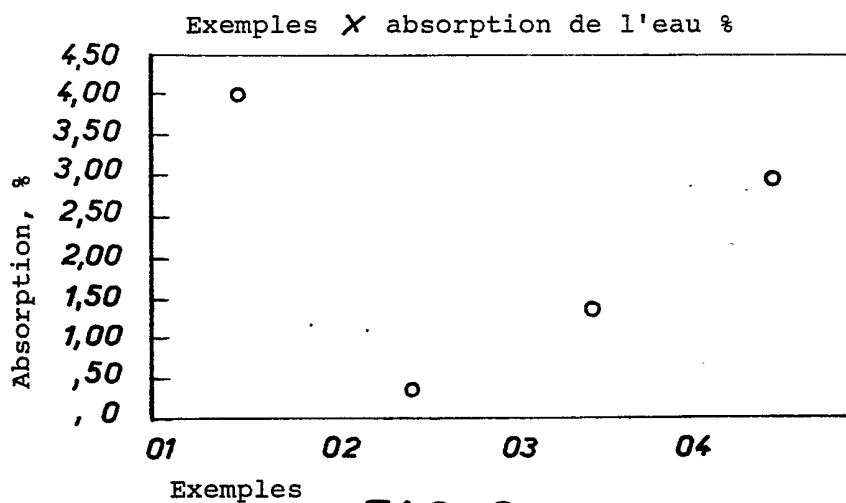


FIG.6

4/4.

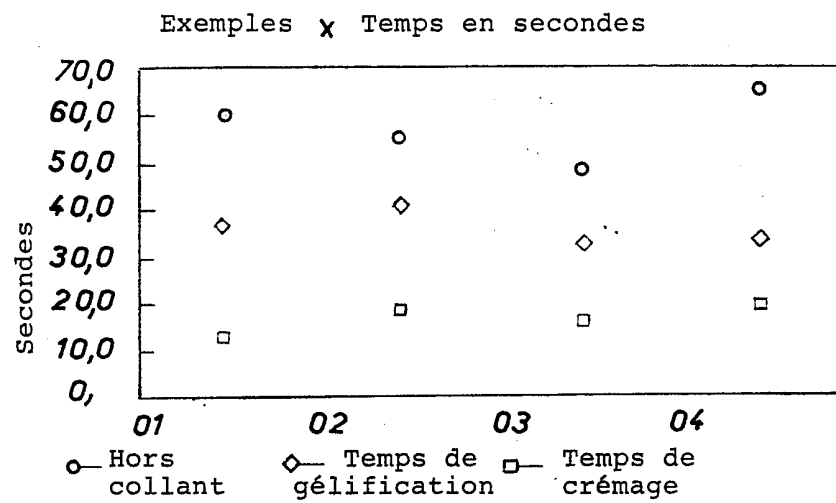


FIG.7