

Brevet N° **87157**
du **11 mars 1988**
Titre délivré **23 AOUT 1988**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG BL4093

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : **BRASTEMP S/A - Rua Marechal Deodoro 2785**
09700 Sao Bernardo do Campo - Sp Brazil (2)

représenté(e) par **E.T. Freylinger & E. Meyers, ing. cons. en**
prop. ind, 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité
de mandataires, (3)

dépose(nt) ce **onze mars mil neuf cent quatre-vingt-huit**
à **15.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg: (4)

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Procédé de préparation de polyuréthane rigide (5)

2. la description en langue **française** de l'invention en trois exemplaires;

3. **quatre** planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le **11.03.1988**;

5. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)

SODARIO OLZEWSKI SOUTO, Rua Tomé de Souza, 609, Sao Caetano do Sul - Sp - Brazil
WILSON GONCALVES DE MOURA, Rua Tomaz Carvalhal, 347 - apt. 201, Sao Paulo - Sp - Brazil

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de **demande**
de brevet d'invention déposée(s) en (8) **Brésil** (7)

le (9) **11 mars 1987**

sous le N° (10) **8701098**

au nom de (11) **BRASTEMP S/A**

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, 1011 Luxembourg (12)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à _____ mois. (13)

Le déposant mandataire: **XXXXXX** (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle, à Luxembourg, en date du: **11 mars 1988**

à **15.00** heures



Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,

A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire". - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivre)". lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N°

87157

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 11 mars 1988

Titre délivré

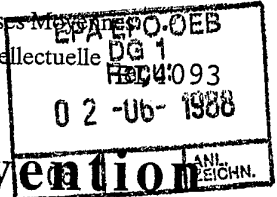


Monsieur le Ministre

de l'Économie et des Classes Moyennes

Service de la Propriété Intellectuelle

LUXEMBOURG



Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : BRASTEMP S/A - Rua Marechal Deodoro 2785
09700 Sao Bernardo do Campo - Sp Brazil

représenté(e) par E.T. Freylinger & E. Meyers, ing. cons. en
prop. ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité
de mandataires,

dépose(nt) ce onze mars mil neuf cent quatre-vingt-huit

à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:

Procédé de préparation de polyuréthane rigide

2. la description en langue française de l'invention en trois exemplaires;

3. quatre planches de dessin, en trois exemplaires;

4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 11.03.1988;

5. la délégation de pouvoir, datée de _____ le _____;

6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

SODARIO OLZEWSKI SOUTO, Rua Tomé de Souza, 609, Sao Caetano do Sul - Sp - Brazil

WILSON GONCALVES DE MOURA, Rua Tomaz Carvalhal, 347 - apt. 201, Sao Paulo - Sp - Brazil

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de demande
de brevet d'invention déposée(s) en (8) Brésil

le (9) 11 mars 1987

sous le N° (10) 8701098

au nom de (11) BRASTEMP S/A

élit(é lisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg _____

46 rue du Cimetière, 1011 Luxembourg

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,

avec ajournement de cette délivrance à _____ mois.

Le déposant mandataire: XXXXXX

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle, à Luxembourg, en date du: 11 mars 1988

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner", lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

C086

BL4093

Revendication de la priorité d'une demande de
brevet déposée en Brésil le 11 mars 1987 sous
le N° 8701098

Mémoire descriptif déposé à l'appui
d'une demande de brevet d'invention
luxembourgeois pour :

Procédé de préparation de polyuréthane
rigide

par : BRASTEMP S/A
 Rua Marechal Deodoro 2785 09700
 Sao Bernardo do Campo - Sp Brazil

Procédé de préparation de polyuréthane rigide.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de polyuréthane rigide (renforcé ou non) approprié pour remplacer des tôles et d'autres pièces en acier dans des appareils ménagers tels que des réfrigérateurs, des congélateurs, des machines à lessiver, des lave-vaisselle, des séchoirs de linge et des fours à micro-ondes. Les procédés couramment connus pour la fabrication d'appareils ménagers de type dit "à ligne blanche" présentent certains inconvénients dus à l'utilisation de panneaux en acier et d'autres éléments structuraux. Dans ces techniques conventionnelles, l'utilisation de pièces en acier, en particulier, de plaques, limite les variations de conformation de l'assemblage, elle nécessite diverses opérations de fabrication pour la préparation finale en vue de l'assemblage de l'appareil ménager et l'utilisation d'un garnissage intérieur des panneaux avec une matière isolante dans le cas des réfrigérateurs et des congélateurs, tandis qu'elle nécessite des traitements spéciaux pour minimiser les effets de la corrosion qui n'est jamais totalement éliminée.

Compte tenu des inconvénients de l'état de la technique pour la fabrication de ces appareils ménagers, on a élaboré un nouveau produit en polyuréthane pour la construction de panneaux et d'autres pièces de ces dispositifs. Il est

déjà bien connu de remplacer des éléments métalliques par des éléments en polyuréthane dans des éléments constitutifs de véhicules automobiles tels que les pare-chocs et dans d'autres domaines industriels. Toutefois, bon nombre des produits en polyuréthane connus qui remplacent des éléments métalliques, constituent des élastomères ayant un allongement supérieur à 100%, considérant la norme ASTM D-638 de 1977 pour le procédé d'essai d'allongement. De même, ces structures composites en polyuréthane obtenues par la réaction chimique fondamentale entre une composition contenant des groupes hydroxyle (polyols) et une composition comportant des radicaux NCO (polyisocyanates aromatiques) en présence de catalyseurs et d'autres additifs de réglage des propriétés, ont des caractéristiques élastomères les rendant inadéquates en tant que produits de remplacement d'éléments métalliques rigides des appareils ménagers de type "à ligne blanche" définis ci-dessus. On peut trouver des exemples de ces polyuréthanes élastomères utilisés dans ce que l'on appelle des procédés de moulage réactionnel par injection dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 4.243.760, 4.444.910 et 4.540.768 où l'on décrit 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 amino). D'autres produits de polyuréthane couramment connus prennent la forme de polyuréthanes non élastomères rigides résultant 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 qu'il s'agisse de produits rigides, ces polyuréthanes sont non cellulaires, conduisant ainsi à l'obtention de produits ayant une haute dureté inopportune et un faible pouvoir d'isolation thermique, les rendant ainsi inadéquats pour la construction de panneaux destinés à ces appareils ménagers et, de plus, en termes de caractéristiques d'isolation thermique, ils sont déficients dans la construction de panneaux destinés à des congélateurs et des réfrigérateurs. Dans le document BR 188.162/67, on décrit une certaine matière de polyuréthane du type mentionné ci-dessus impliquant l'addition d'une faible quantité d'une résine époxy non durcie à une composition contenant une résine de polyuréthane afin d'accroître la résistance à la déformation par la chaleur et la stabilité des couleurs des produits rigides de polyuréthanes non élastomères et non cellulaires.

On prépare encore d'autres produits de polyuréthanes connus par la réaction de trois polyols avec des polyisocyanates, et un polyuréthane de ce type est décrit dans le document BR 7904252 ayant un rapport de module de flexion $-29^{\circ}\text{C}/70^{\circ}\text{C}$ ne dépassant pas -3,4, un de ces trois polyols ayant, vis-à-vis du polyisocyanate, une réactivité supérieure à celle de l'un des deux autres polyols (compositions d'hydrogène actif). De même, dans ce cas, les produits de polyuréthanes obtenus possèdent des caractéristiques les rendant inadéquats en tant que produits de remplacement de panneaux en tôle dans des appareils ménagers de type "à ligne blanche", étant donné qu'ils font nécessairement appel à trois polyols et qu'ils ont un rapport de module de flexion qui, bien que se situant dans l'intervalle de la présente invention, est en relation

avec de très faibles valeurs d'essai pour permettre leur utilisation dans des appareils ménagers.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'un polyuréthane rigide, thermiquement stable, cellulaire ou microcellulaire, renforcé ou autre, ayant un allongement inférieur à 100% et se situant, de préférence, entre 2 et 50%, avec une densité se situant entre 0,20 et 1,30 g/cm³, de préférence, d'environ 0,60 g/cm³, le produit de polyuréthane rigide étant obtenu par le mélange et la réaction d'une résine définie par au moins un polyéther-polyol et/ou un polyester-polyol, aminés et non aminés, dérivant du sucrose et de l'oxyde de propylène, ayant un poids moléculaire se situant entre 100 et 5.000, des indices hydroxyle se situant entre 30 et 500 et une viscosité de 100 à 10.000 centipoises, en une quantité de 5 à 100 parties en poids de résine ; de même que d'un polyisocyanate aromatique choisi parmi le groupe défini par le toluène-diisocyanate (TDI) et le diphénylméthane-diisocyanate (MDI) ayant une viscosité de 8 à 1.000 centipoises, avec un pourcentage de groupes NCO de 30 à 40 et en quantités de 90 à 150 parties en poids, le rapport de mélange entre les deux composants isocyanate (NCO) et résine (OH) NCO/OH se situant entre 0,60 et 2,20.

L'invention concerne également le produit obtenu par la réaction mentionnée ci-dessus.

Outre les compositions fondamentales mentionnées ci-dessus (polyols et polyisocyanates), le produit en question peut comporter, comme composants réactionnels, des agents réglant les dimensions des cellules, des agents d'allongement de chaîne, des agents d'expansion, des agents de renforcement et des agents retardateurs de combustion.

- Le produit de polyuréthane rigide obtenu par les réactions mentionnées ci-dessus est particulièrement utile comme produit de remplacement de tôles d'acier dans des appareils ménagers, en particulier, ceux de type dit "à ligne blanche", car il présente les avantages suivants :
- la composition de polyuréthane peut être injectée et épouse la forme du moule, offrant ainsi une plus grande souplesse de conception ;
 - 10 - il a un cycle de traitement rapide augmentant ainsi la productivité ;
 - il constitue une matière isolante qui est recommandée pour des systèmes nécessitant de l'énergie et la conservation de produits alimentaires, par exemple, des réfrigérateurs et des congélateurs;
 - 15 - il est une matière résistant à la corrosion, apportant ainsi une solution aux problèmes que pose le remplacement de pièces usées par l'oxydation ou la corrosion provoquée par des produits chimiques ;
 - 20 - on peut y appliquer une peinture par des procédés conventionnels, facilitant ainsi son utilisation à des fins esthétiques ;
 - il permet des applications décoratives sous les formes et les procédés les plus divers,
 - 25 par exemple, les adhésifs d'estampage à chaud, la sérigraphie, etc. ;
 - il possède une résistance mécanique à de basses et de hautes températures.

30 La composition en vue d'obtenir le polymère de polyuréthane rigide ayant des propriétés physico-chimiques appropriées pour le remplacement de l'acier dans des appareils ménagers est en relation directe avec le choix des matières premières et les quantités dans lesquelles elles sont utilisées.

35

La matière première utilisée pour la formation de la résine comprend fondamentalement :

a) un mélange de polyéther-polyols et de polyesters (aminés ou non) dérivant du sacrose et de l'oxyde de propylène et ayant un poids moléculaire se situant entre 100 et 3.000, un indice hydroxyle de 30 à 450 et une viscosité de 100 à 10.000 centipoises, la quantité utilisée se situant entre 5 et 100 parties en poids de la résine. On prépare les polyéther-polyols en faisant réagir un oxyde d'alkylène et ceux qui en dérivent, avec ces compositions contenant de l'hydrogène actif comme promoteur. Les oxydes d'alkylène les plus largement employés sont, par exemple, l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. Parmi les promoteurs de choix, il y a l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butane-diol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, le sacrose et leurs mélanges. Parmi d'autres promoteurs pour les polyols aminés, il y a : l'ammoniac, l'éthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la toluène-diamine, le diaminodiphényl-méthane, la triéthylène-tétramine, l'éthanolamine et leurs mélanges. Parmi les procédés en vue d'obtenir des polyéther-polyols, on peut mentionner, par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.948.757 et 3.000.963.

Les polyester-polyols résultent de la réaction d'un acide ou d'un anhydride carboxylique avec un alcool polyhydrique. Les acides les plus courants sont l'acide adipique, l'acide phtalique et l'anhydride phtalique, tandis que les alcools sont l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le dipropylène-glycol, le triméthylolpropane, le mannitol, le sacrose et leurs mélanges. Outre

le mélange mentionné ci-dessus, la résine peut également contenir :

5 b) un agent en vue de régler la dimension des cellules formées, également connu comme agent responsable de la rupture de la tension superficielle ou agent tensio-actif, qui est une silicone dérivant du polydiméthylsiloxane, que l'on utilise à raison de 0,1 à 5 parties en poids de la résine. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.194.773
10 décrit des agents de ce type;

 c) un agent d'allongement de chaîne qui peut être un diol, un triol ou une amine, par exemple, le glycérol, le diéthylène-glycol, le 1,4-butane-diol, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, la diéthylène-diamine, le 2,4-diamino-
15 toluène, la 1,3-phénylène-diamine, la 1,4-phénylène-diamine et leurs mélanges, que l'on utilise à raison de 0 à 30 parties en poids de la résine ;

 d) des agents responsables de
20 l' expansion et du faible coefficient de conductibilité thermique (facteur K) du polymère formé, notamment un trichloromonofluorométhane utilisé à raison de 0 à 50 parties en poids de la résine;

 e) un catalyseur à base d'amines tertiaires
25 et/ou d'étain responsable de l'orientation et de la vitesse de la réaction, ainsi que du temps de durcissement, à savoir : le 1,3-diaminopropane, l'éthanolamine, la diéthylène-diamine, la tétraméthylène-diamine, le diaminocyclohexane, l'hexaméthylène-diamine, la triéthylène-tétramine, la diméthylcyclohexyl-
30 amine, la tétraéthylène-pentamine, l'octoate d'étain, l'oléate d'étain, le dilaurate d'étain-dibutyle, le dioctoate d'étain-dibutyle et leurs mélanges, que l'on emploie à raison de 0,1 à 8 parties en poids de la résine ;

35 f) un agent renforçant qui est responsable

de la partie structurale du polymère formé : des fibres de verre broyées ou martelées, de même que des coques de riz, des coques de café, des coques de maïs et des brins de polypropylène, des charges minérales telles que le carbonate de calcium, le talc, le mica, des microsphères de verre, etc., que l'on emploie à raison de 0 à 50 parties en poids de la résine ;

g) un agent retardateur de combustion, qui est le N,N-(2-hydroxyéthyl)amino-éthyl-phosphate de diéthyle et le phosphate de tri-(β -chloro-isopropyle), que l'on emploie à raison de 5 à 30 parties en poids de la résine. La résine formée à partir des éléments définis ci-dessus est mélangée de manière stoechiométrique avec un polyisocyanate aromatique responsable de la formation des groupes NCO et qui, en réagissant avec les autres composants, forme le polyuréthane. Les matières premières les plus largement employées sont le toluène-diisocyanate (TDI), le diphenylméthane-diisocyanate (MDI) et un prépolymère de TDI ou de MDI, ayant une viscosité se situant entre 8 et 1.000 et 30 à 40% de groupes NCO, que l'on emploie à raison de 90 à 150 parties en poids.

Il existe différents procédés pour la préparation d'isocyanates, mais celui adopté à l'échelle industrielle est la phosgénation d'amines primaires. La méthode principale pour l'obtention du TDI consiste à partir du toluène qui, par nitration, permet d'obtenir un mélange d'isomères de mononitrotoluène ; après une nouvelle nitration, on obtient le 2,4-dinitrotoluène (80%) et le 2,6-dinitrotoluène (20%) ; après une réduction et une phosgénation, on aboutit au toluène-diisocyanate 80/20, soit un mélange d'isomères appelé TDI dans

le commerce.

La méthode en vue d'obtenir le MDI consiste à partir d'aniline et de formaldéhyde ; après une condensation et une phosgénation ultérieure, on obtient le diphénylméthane-4,4-diisocyanate connu dans le commerce sous le nom de MDI.

Le mélange de matières premières du paragraphe "a" au paragraphe "g" en proportions définies est appelé "résine". La composition de polyuréthane rigide est le résultat de la réaction chimique entre la résine et l'isocyanate, cette réaction étant effectuée au moyen d'une machine d'injection appropriée, qui forme le mélange des deux composants. Le procédé en vue d'obtenir des pièces et des panneaux en polyuréthane rigide (renforcés ou non) ayant une densité se situant entre 0,20 et 1,30 g/cm³, est effectué en injectant ce mélange dans un moule approprié apte à résister à la pression due à l'expansion. En quelques secondes, le mélange épouse la forme du moule et en une période de 1 à 10 minutes, la pièce est finie et peut être démoulée. Tout comme pour d'autres matières polymères, les propriétés des polymères de polyuréthanes sont en relation avec le poids moléculaire, les forces intermoléculaires, la rigidité, les segments de la chaîne polymère, la cristallinité et le degré de réticulations. Les essais de résistance ont démontré qu'en accentuant les caractéristiques mentionnées ci-dessus, on observait un accroissement non directement proportionnel des propriétés des polymères de polyuréthanes. Dans le cas de la présente invention, c'est exactement ce qui se produit ; le choix de la matière première responsable de ces caractéristiques est fondamental pour l'obtention d'un produit ayant

les propriétés d'isolation thermique, de résistance aux chocs, de robustesse mécanique et de résistance à la corrosion pour pouvoir remplacer l'acier dans des appareils ménagers. On décrira ci-après quelques exemples de compositions de matières premières et leurs propriétés mais ce, sans aucunement limiter l'invention.

EXEMPLE 1

Lors de la préparation de la résine, on a mélangé les matières premières suivantes : 40 parties en poids d'un polyéther-polyol d'un poids moléculaire de 450 et d'un indice hydroxyle de 410, 5 parties en poids d'un polyéther-polyol d'un poids moléculaire de 1.000 et d'un indice hydroxyle de 110, 30 parties en poids d'un polyéther-polyol d'un poids moléculaire de 4.700 et d'un indice hydroxyle de 34, 60 parties d'un polyester-polyol d'un poids moléculaire de 280 et d'un indice hydroxyle de 430, 2 parties en poids d'un agent tensio-actif dérivant du diméthylpolysiloxane d'un poids moléculaire de 5.000 et d'un indice hydroxyle de 115, 2,5 parties en poids d'un catalyseur aminé, à savoir la diméthylcyclohexylamine, ainsi que 20 parties en poids de trichloromono-fluorométhane. On a mélangé ce mélange avec 98,8 parties en poids de toluène-diisocyanate dans un mélangeur approprié à une vitesse réglée, ce mélange ayant été injecté dans un moule de forme rectangulaire. Après durcissement, on a prélevé des échantillons pour effectuer les essais repris dans le tableau 2.

EXEMPLE 2

Lors de la préparation de la résine, on a mélangé 50 parties en poids d'un polyéther-polyol d'un poids moléculaire de 450 et d'un indice

hydroxyle de 410, 50 parties en poids d'un polyéther-polyol aminé d'un poids moléculaire de 480 et d'un indice hydroxyle de 470, 2,5 parties en poids d'un agent tensio-actif de diméthylpolysiloxane
 5 d'un poids moléculaire de 5.000, 2 parties en poids d'un catalyseur de tétraméthylène-diamine et 10 parties en poids de trichloromonofluorométhane. On a mélangé cette résine avec 110 parties en poids de diphénylméthane-diisocyanate dans un
 10 mélangeur approprié et à une vitesse réglée, le mélange ayant été ensuite injecté dans un moule de forme rectangulaire. Après durcissement, on a prélevé des échantillons pour effectuer les essais repris dans le tableau 2.

15

EXEMPLE 3

Pour la préparation de la résine, on a mélangé 80 parties en poids d'un polyéther-polyol d'un poids moléculaire de 450 et d'un indice hydroxyle de 410, 20 parties en poids d'un polyester-polyol d'un poids moléculaire de 280 et d'un indice
 20 hydroxyle de 430, 2,5 parties en poids de diméthylsiloxane d'un poids moléculaire de 5.000 dissous dans du dipropylène-glycol et ayant un indice hydroxyle de 115, 3,0 parties en poids de tétra-
 25 méthyl-éthylène-diamine et 10 parties en poids de trichloromonofluorométhane. On a mélangé cette résine avec 120 parties en poids de diphénylméthane-diisocyanate dans un mélangeur approprié et à une vitesse réglée, le mélange étant injecté dans
 30 un moule de forme rectangulaire. Après durcissement, on a prélevé des échantillons pour effectuer les essais repris dans le tableau 2.

EXEMPLE 4

Pour la préparation de la résine, on
 35 a mélangé 80 parties en poids d'un polyéther-polyol

d'un poids moléculaire de 450 et d'un indice hydroxyle de 410, 20 parties en poids d'un polyester-polyol d'un poids moléculaire de 280 et d'un indice hydroxyle de 430, 3,0 parties en poids de diméthylpolysiloxane, 3,0 parties en poids de tétraméthyléthylène-diamine, 10 parties de trichloromonofluorométhane et 5 parties en poids de fibres de verre broyées d'une longueur de 3,1 mm.

On a mélangé cette résine avec 120 parties en poids de toluène-diisocyanate dans un mélangeur approprié et à une vitesse réglée, le mélange ayant été injecté dans un moule de forme rectangulaire. Après durcissement, on a prélevé des échantillons pour effectuer les essais repris dans le tableau 2.

Caractéristiques de la matière première

	Produit	Viscosité	Indice	Poids
		centi- poises	OH	molé- culaire
5	Polyol I	8.000	410	450
	Polyol II	175	110	1.000
	Polyol III	1.000	34	4.700
	Polyol IV	5.000	470	480
	Polyol V	10.000	430	280
10	Diméthylpolysiloxane	434	115	5.000
	Tétraméthyléthylène- diamine	4	---	116
	Diméthylchlorohexyl- amine	3	---	127
15	Trichloromonofluoro- méthane	---	---	137,4
	Toluène-diisocyanate	10	---	182,2
	Diphénylméthane- diisocyanate	120-800	---	242
20	Produits	Densité en	Indice de	
		groupes NCO,	réfraction	
		%		
		g/cm³		
25	Polyol I	1,080		1,467
	Polyol II	1,008		1,451
	Polyol III	1,018		1,456
	Polyol IV	1,110		1,478
	Polyol V	1,236		1,587
30	Diméthylpolysiloxane	1,052		1,454
	Tétraméthyléthylène-diamine	0,770		---
	Diméthylcyclohexylamine	0,850		---
	Trichloromonofluorométhane	----		---
	Toluène-diisocyanate	1,25		---
	Diphénylméthane-diisocyanate	1,23		---

5 **Remarque :** les polyols I, II et III sont des poly-
 éthers dérivant du sucrose et de l'oxyde
 de propylène. Le polyol IV est un
 polyéther aminé dérivant du sucrose
 et de l'oxyde de propylène, polymérisé
 avec une amine tertiaire. Le polyol V
 est un polyester dérivant du radical
 du téréphtalate de diméthyle et du
 dipropylène-glycol.

TABLEAU 2
(Propriétés)

Caractéristiques		Exemples			
		1	2	3	4
5	Densité, g/cm ³	0,40	0,60	0,60	0,60
	Temps de formation de crème, sec.	13	18	16	19
	Temps de formation de gel, sec.	36	40	33	33
	Adhérence libre, sec.	60	55	49	65
	Temps d'agitation, sec.	4	6	6	10
10	Température du moule, °C	25	25	25	25
	Démoulage, minutes	20	10	10	20
	Ecoulement à la chaleur à 50°C, mm	19	2	3	1,5
	Ecoulement à la chaleur à 70°C, mm	30	10	5	2
15	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 - (W(M.K.))	0,048	0,038	0,041	0,042
20	Absorption d'eau, %	4	0,7	1,4	3
	Dureté Shore A	80	100	100	100
	Dureté Rockwell R	110	100	63	53
	Résistance à la corrosion	*	*	*	*
	Résistance aux chocs d'Izod, J/m	0,3	13,7	20,8	21,4
25	* pas de corrosion				

EFFET DES POLYOLS

La réaction des groupes hydroxyle de polyols avec un isocyanate est un exemple spécifique de formation de polyuréthane ; les différents indices hydroxyle et poids moléculaires confèrent des propriétés différentes aux groupes formés. Dans le cas de polymères rigides (comme c'est le cas dans la présente invention), les graphiques des figures 1, 2, 4 et 5 des dessins annexés montrent une amélioration de la résistance du produit en

réduisant la quantité des polyols de poids moléculaire élevé et en augmentant celle des polyols de bas poids moléculaire. En règle générale, les polyols de bas poids moléculaire et d'un haut indice hydroxyle sont utilisés pour des polymères rigides cellulaires ou microcellulaires, tandis que les polyols de poids moléculaire élevé et d'un indice hydroxyle inférieur sont utilisés pour des élastomères et des polymères flexibles, etc.

La combinaison de ces polymères confère des propriétés intermédiaires au polymère formé.

EFFET DE L'AGENT TENSIO-ACTIF

L'agent tensio-actif ou le stabilisant de cellules est un agent mouillant responsable de la grosseur uniforme des cellules formées. Une faible teneur en agent tensio-actif donne lieu à la formation de grosses cellules non uniformes, tandis qu'une teneur appropriée en agent tensio-actif donne de petites cellules uniformes. En ce qui concerne les propriétés, l'effet est atténué suite à l'influence des autres compositions, mais cet effet peut être observé ou mesuré au microscope, c'est-à-dire que la grosseur des cellules peut se situer entre 2 et 200 microns.

EFFET DU CATALYSEUR

Comme représenté en figure 7, un accroissement de la teneur en catalyseur a pour effet de réduire le temps de formation de crème, de gélification et d'adhérence libre si l'on considère des systèmes semblables, au même titre que dans des systèmes comportant différents polyols, ce phénomène se produit, mais non de manière proportionnelle. Les catalyseurs à base d'amines et d'étain servent à orienter rapidement la réaction

entre l'isocyanate et les composés hydroxyle afin d'empêcher l'affaissement des cellules et de telle sorte que le polymère puisse durcir d'une manière préétablie.

5

EFFET DE L'AGENT GONFLANT

L'agent le plus utilisé pour des polymères rigides est le trichloromonofluorométhane (R-11) qui, par suite de ses propriétés et du fait qu'il est encapsulé dans les cellules, confère des propriétés isolantes nettement améliorées (faible facteur K) au polymère, sans compter qu'il est également un agent physique réduisant la viscosité de la résine et facilitant ipso facto le traitement. La réduction de la concentration en R-11 a pour effet d'augmenter la densité du polymère et d'améliorer les propriétés mécaniques (voir figures 1, 2, 4). L'isolation thermique est fonction non seulement de la quantité de R-11, mais également de l'autre matière première et son effet n'est pas directement proportionnel à la qualité de R-11 (voir figure 5).

10
15
20

EFFET DES ISOCYANATES

La réaction des composés isocyanates avec des composés contenant des groupes hydroxyle donne lieu à la formation du polymère d'uréthane et, dans le cas de polyuréthanes rigides, le choix des matières premières doit être orienté vers la formation de réticulations conférant une robustesse mécanique au polymère formé. Dans les exemples cités, on peut observer que l'on obtient les meilleures propriétés lorsqu'on emploie MDI; ceci s'explique par le fait que le polymère comporte une molécule plus appropriée pour la formation de réticulations que le TDI.

25
30

EFFET DES CHARGES

Les charges ont pour fonction d'accroître le remplissage et de conférer une meilleure robustesse mécanique au polymère (voir figures 1, 2, 3 et 4) ; on peut mentionner l'exemple 4 dans lequel les propriétés mécaniques sont nettement améliorées par l'introduction de fibres de verre.

En se basant sur les effets exercés par chaque matière première sur le polymère final et leurs propriétés respectives, on peut se rapporter à chaque exemple et à son application respective ; les exemples 1 à 3 sont adoptés dans la fabrication de panneaux et de pièces pour réfrigérateurs et congélateurs en raison de leurs propriétés d'isolation et de leur résistance à la corrosion ; l'exemple 4 est adopté dans la fabrication de panneaux et de pièces pour machines à laver, lave-vaisselle, séchoirs de linge et fours à micro-ondes, en raison de leur résistance à la traction, de leur effet structural, de leur résistance aux chocs et de leur absence totale de corrosion.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polyuréthane rigide, thermiquement stable, cellulaire ou micro-cellulaire, renforcé ou non, ayant un allongement
5 inférieur à 100% et se situant, de préférence, entre 2 et 50%, ainsi qu'une densité se situant entre 0,20 et 1,30 g/cm³, de préférence, d'environ 0,60 g/cm³, **caractérisé en ce qu'il** comprend l'étape consistant à faire réagir une résine définie par
10 au moins un polyéther-polyol et/ou un polyester-polyol, aminés ou non aminés, dérivant du sucrose et de l'oxyde de propylène et ayant un poids moléculaire de 100 à 5.000, un indice hydroxyle compris entre 30 et 500 et une viscosité de 100 à 10.000
15 centipoises, en une quantité de 5 à 100 parties en poids de la résine, avec un polyisocyanate aromatique choisi parmi le groupe défini par le toluène-diisocyanate (TDI) et le diphenylméthane-diisocyanate (MDI), ayant une viscosité de 8 à
20 1.000 centipoises avec 30 à 40% de groupes NCO et en une quantité de 90 à 150 parties en poids de la résine.

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

3. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, **caractérisé en**
30 **ce que** la résine comprend 5 à 50 parties en poids d'un polyester-polyol dérivant de radicaux de téréphtalate de diméthyle et de dipropylène-glycol.

4. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, **caractérisé en**
35 **ce que** la résine comprend 0,1 à 5 parties en poids d'un agent tension-actif réglant la grosseur des

cellules et défini par une silicone dérivant d'un polydiméthylsiloxane.

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

6. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 5, **caractérisé en**
10 **ce que** l'agent d'allongement de chaîne est choisi parmi le groupe comprenant le glycérol, le diéthylène-glycol et le 1,4-butane-diol.

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

8. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, **caractérisé en**
20 **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 tétraméthyléthylène-diamine, la diméthylcyclohexylamine, le dilaurate d'étain-dibutyle et l'octoate d'étain.

9. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, **caractérisé en**
25 **ce que** la résine comprend 0 à 50 parties en poids d'un agent renforçant choisi parmi le groupe comprenant des mèches de fibres de verre broyées
30 ou martelées, des coques de riz, des coques de maïs, des coques de café, des brins de polypropylène et de polyéthylène, ainsi que des charges minérales.

10. Procédé de préparation de polyuréthane rigide selon la revendication 1, **caractérisé en**
35 **ce que** la résine comprend 5 à 30 parties en poids

d'un agent retardateur de combustion choisi parmi le N,N-bis-(2-hydroxyéthyl)amino-éthyl-phosphonate de diéthyle ou le phosphate de tri-(β -chloro-isopropyle).

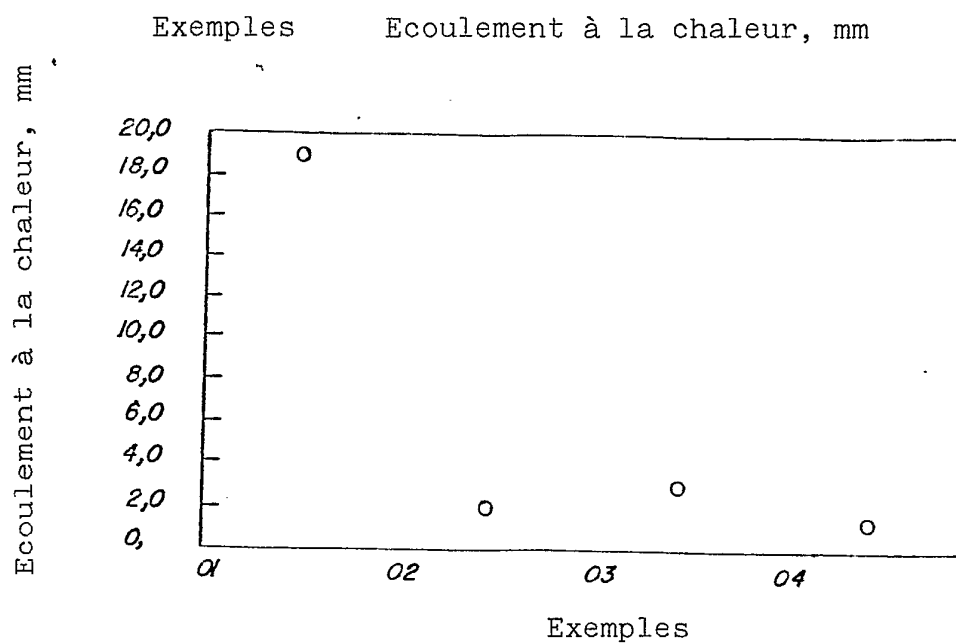


FIG. 1

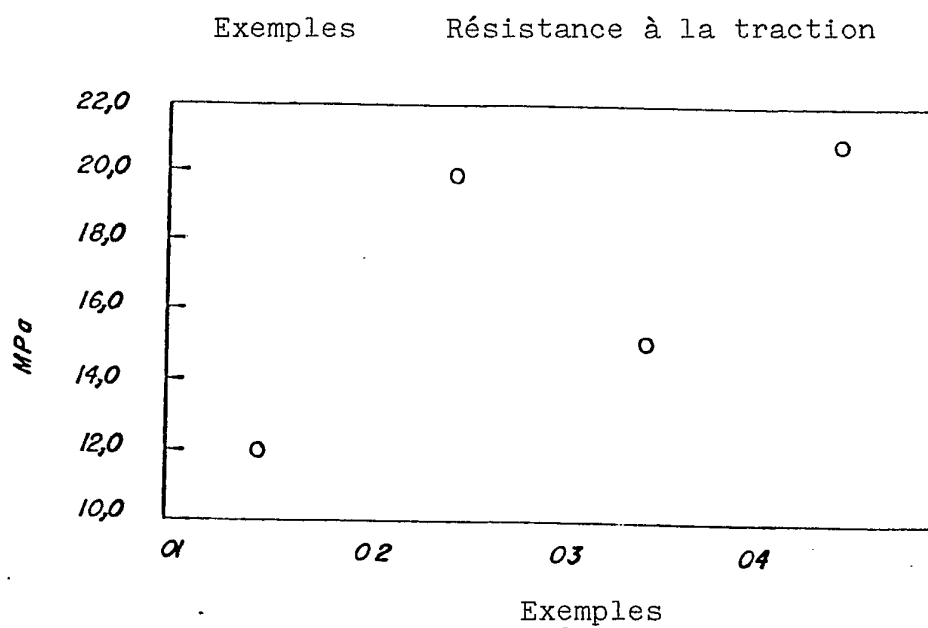


FIG. 2

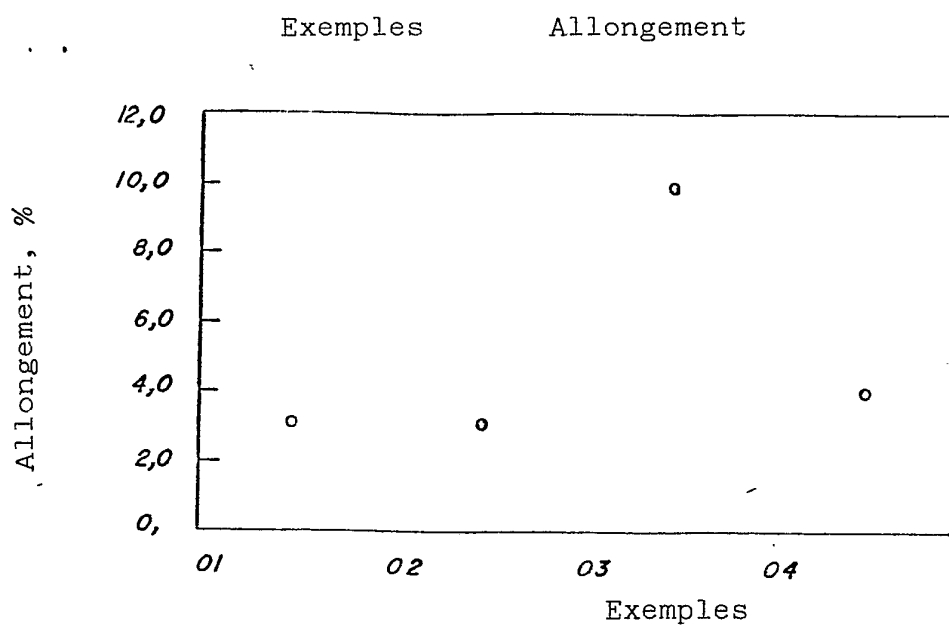


FIG. 3

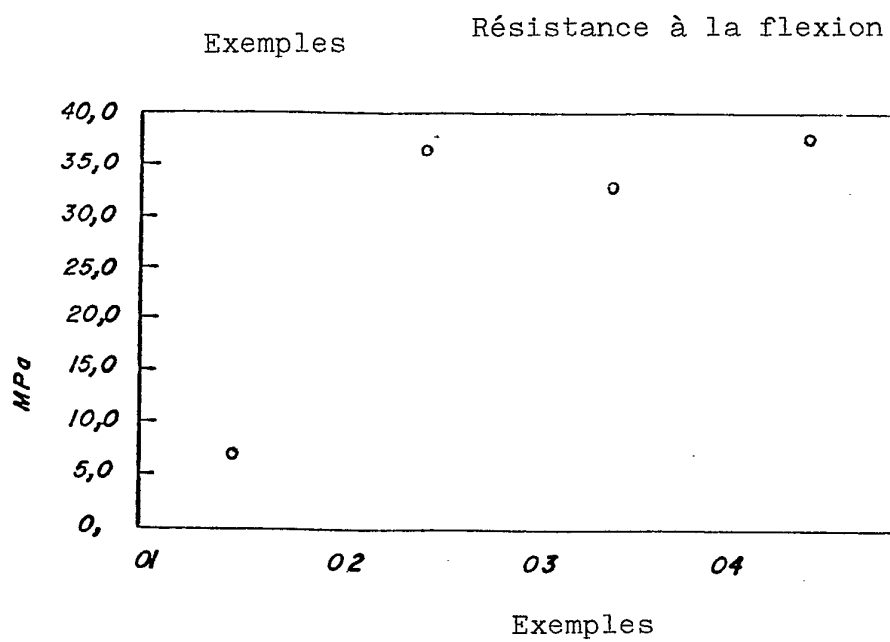
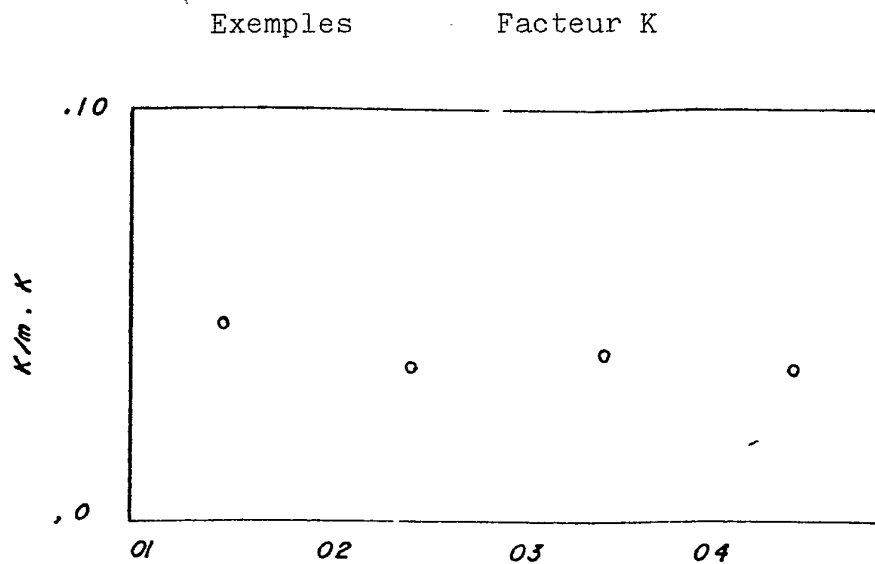
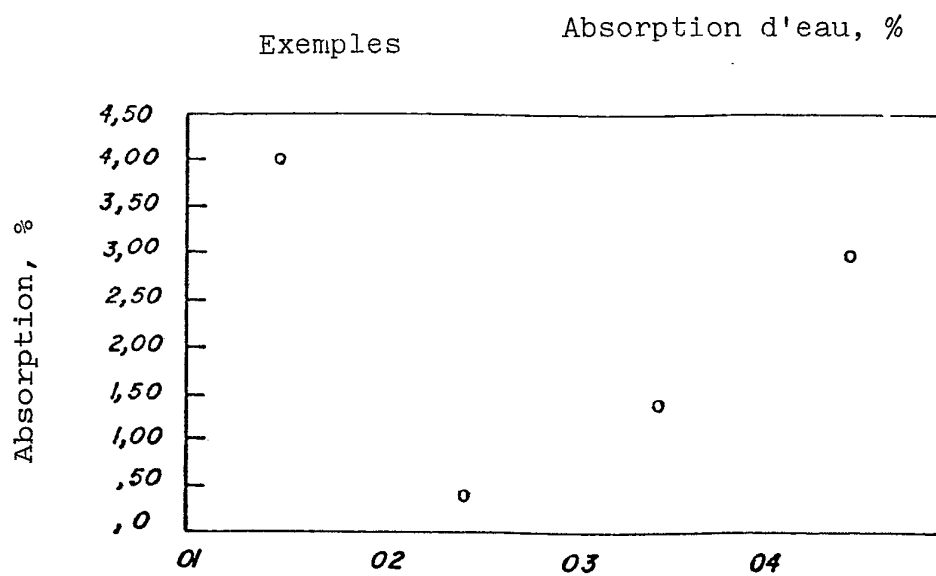


FIG. 4



Exemples *FIG. 5*



Exemples *FIG. 6*

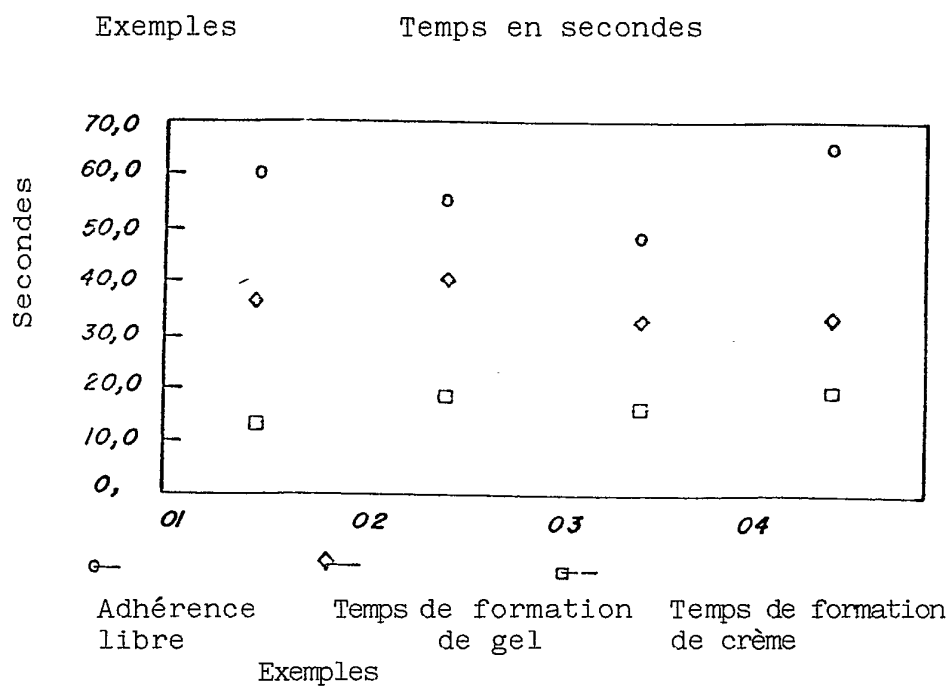


FIG. 7