

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 22376

(54) Article manufacturé à base de cuir et d'un polyisocyanate.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 29 J 1/04; B 29 G 1/00; C 08 G 18/76.

(22) Date de dépôt..... 30 novembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 1^{er} décembre 1980, n° 06/211 636, et 3 novembre 1981, n° 06/371 171.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 4-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : SETON CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Gheorghe Cioca et Paul A. Fertell.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne des produits de réaction de polyisocyanates et elle a plus particulièrement trait au produit de réaction de polyisocyanates et de déchets de cuir tanné.

5 On connaît la réactivité de polyisocyanates avec divers groupes fonctionnels, et des polyisocyanates ont été utilisés pour former des revêtements, des mousses, des stratifiés et d'autres articles manufacturés. L'usage le plus répandu de polyisocyanates a résidé dans la formation
10 de polyuréthanes qui représentent le produit de réaction d'un polyisocyanate et d'un composé polyhydroxylique. En outre, il est connu que des polyisocyanates, par le groupe isocyanato, sont réactifs avec des groupes carboxyle, l'eau et des groupes amino pour former des urées, des biurets et
15 des uréthanes mixtes.

Dans une application particulière de polyisocyanates, ces polyisocyanates sont amenés à réagir avec de la sciure de bois, des copeaux de bois, etc., à chaud et sous pression pour former ce que l'on appelle un "panneau de
20 particules" ou "panneau de copeaux". Ce panneau de particules ou de copeaux a trouvé de nombreuses applications dans l'industrie du bâtiment et du meuble, attendu que dans de nombreux cas, ses propriétés physiques sont semblables à celles de bois durs coûteux et que, lorsqu'il est fini de
25 la manière appropriée, il possède des propriétés esthétiques comparables. En outre, ce panneau de particules ou de copeaux a une structure saine et est utile dans une large gamme d'applications.

Un autre avantage d'un panneau de particules ou
30 de copeaux réside dans le fait que le coût de la fabrication et des matières premières est sensiblement plus faible que celui du bois en planche. L'amenuisement des réserves en bois a pour effet que le bois est devenu extrêmement coûteux comparativement à d'autres matériaux de construction.
35 L'utilisation de copeaux de bois et/ou de sciure de bois qui sont des sous-produits du travail à la machine offre un matériau qui ne coûte pas cher et qui, après réaction avec des polyisocyanates à chaud et sous pression, forme des

produits désirables.

L'une des insuffisances des panneaux de copeaux et/ou de particules réside dans le fait qu'ils brûlent facilement à cause de la forte teneur en cellulose et, pour conférer des propriétés de combustion retardée à un panneau de copeaux ou de particules, il est nécessaire d'y incorporer des additifs en retardant la combustion. Ces additifs retardateurs de combustion sont typiquement des matières contenant des halogènes et du phosphore et ils peuvent aussi renfermer de l'antimoine et divers autres composés chimiques spéciaux qui élèvent le prix de revient du panneau de particules ou de copeaux, ce qui rend donc une telle matière indésirable.

L'industrie aspire depuis longtemps à trouver un produit qui ne coûte pas cher tout en ayant l'intégrité et l'usinabilité d'un panneau de copeaux ou de particules ou du bois et qui possède des propriétés de combustion retardée, tout en maintenant un bas prix de revient.

La présente invention propose un article manufacturé qui est comparable par son intégrité, son usinabilité et son avantage économique, tout en offrant en outre l'avantage de son propre retardement de combustion.

L'article manufacturé de l'invention est formé du produit de réaction d'un polyisocyanate et de déchets de cuir tanné. Ce produit peut être scié et cloué tout à fait comme un panneau de particules et avec des caractéristiques similaires.

L'expression "déchets de cuir tanné" utilisée dans le présent mémoire désigne des sous-produits de la fabrication du cuir et comprend des dérayures et des rognures de cuir tanné produites dans la fabrication d'un article en cuir. Normalement, les déchets de cuir tanné ont des dimensions variées et ils vont de particules pulvérulentes à de minces feuilles flexibles de petites dimensions ayant une épaisseur d'environ 25,4 à 762 μm . Les déchets de cuir tanné, et plus particulièrement les dérayures de cuir tanné au chrome, contiennent normalement, tels qu'ils sont produits, une grande quantité d'eau, c'est-à-dire environ 50 %. Par

conséquent, il peut être désirable de sécher les déchets de cuir tanné jusqu'à une teneur en humidité prédéterminée, attendu qu'il est connu que les isocyanates réagissent avec l'eau en formant des urées. Par conséquent, pour obtenir un produit conforme, il est désirable de faire intervenir dans la mise en oeuvre de l'invention des déchets de cuir tanné qui ont une teneur en humidité uniforme. Il est notamment désirable de sécher les déchets de cuir tanné jusqu'à leur état d'équilibre selon lequel ils contiennent environ 6 à 12 % en poids d'eau, bien qu'on puisse les sécher à des teneurs en humidité plus basses. Par exposition à l'atmosphère, les déchets de cuir tanné s'équilibrent à une teneur en eau de 6 à 12 %. Les déchets de cuir tanné que l'on apprécie le plus sont les dérayures de cuir tanné au chrome qui sont des dérayures et rognures de cuir produit dans le procédé de tannage au chrome. Les dérayures de tannage au chrome sont engendrées après qu'une peau a été traitée avec une composition chimique contenant du chrome qui protège la peau de la putréfaction. La peau traitée au chrome est dérayée à l'épaisseur désirée. Les dérayures sont par conséquent appelées dérayures au chrome. Ces dernières diffèrent des déchets de cuir engendrés plus tard pendant la production du cuir. Les dérayures au chrome sont de nature hydrophile, tandis que d'autres déchets de cuir contiennent des graisses, des apprêts et des matières similaires qui confèrent des qualités hydrophobes au produit final.

Bien que cette question ne soit pas entièrement élucidée, on sait que les déchets de cuir tanné qui sont, en fait, du collagène traité, possèdent divers groupes fonctionnels latéraux le long des chaînes polypeptidiques. Ces groupes fonctionnels comprennent des groupes hydroxyle, carboxyle, thio, amino, etc. Bien qu'il soit connu que ces groupes fonctionnels soient, en eux-mêmes, aptes à réagir avec des isocyanates, on pense que les groupes fonctionnels des déchets de cuir tanné réagissent avec l'isocyanate dans une mesure déterminée, bien que les groupes fonctionnels des déchets de cuir tanné ne puissent pas tous

être réactifs à cause d'un encombrement stérique éventuel des chaînes polypeptidiques qui empêche la réaction avec l'isocyanate. De même, on ne sait pas si l'eau en équilibre présente dans les déchets de cuir tanné réagit avec l'isocyanate ou si elle est suffisamment liée dans la structure protéinique pour rendre cette dernière non disponible pour la réaction avec l'isocyanate. En tout cas, l'eau en excès formant des polyurées avec des polyisocyanates réactifs n'est pas nécessairement indésirable parce que ces composés élèvent le poids moléculaire et, dans la mesure où certains groupes fonctionnels de la chaîne polypeptidique réagissent avec des groupes isocyanate du polyisocyanate, l'intégrité structurale du produit final peut être réalisée. Le polyisocyanate agit comme un liant pour les dérayures au chrome.

Les polyisocyanates utiles dans la mise en oeuvre de l'invention sont les polyisocyanates qui portent au moins deux groupes isocyanato et notamment trois ou plus de trois groupes isocyanato par molécule. Des exemples représentatifs de diisocyanates pouvant être utilisés pour former le produit de réaction de l'invention sont le diisocyanatotoluène, le méta-phénylène-diisocyanate, le biphénylène-4,4'-diisocyanate, le méthylène-bis-(4-phénylisocyanate), les 4-chloro-1,3-phénylène-diisocyanates, le 1,5-diisocyanatonaphtalène, le tétraméthylène-1,4-diisocyanate, l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate, le décaméthylène-1,10-diisocyanate, le 1,4-diisocyanatocyclohexane, le méthylène-bis-(4-cyclohexylisocyanate), le diisocyanato-tétrahydronaphtalène, le diisocyanate d'isophorone, etc. Des polyisocyanates entrant dans le cadre de l'invention et portant trois ou plus de trois groupes fonctionnels peuvent être formés par réaction des diisocyanates ci-dessus avec des composés polyhydroxyliques portant plus de deux groupes hydroxyle fonctionnels par molécule, à une stoechiométrie d'une mole de diisocyanate par équivalent de groupe hydroxy, en faisant ainsi réagir tous les groupes hydroxy portés le long de la chaîne du composé polyhydroxylique et en offrant un nombre égal de groupes isocyanato libres formant ainsi un polyisocyanate. On peut aussi faire réagir des

polyamines, des groupes polycarboxyle, des composés polythio, des composés polycarboxyliques, etc., d'une manière très similaire avec des diisocyanates ou d'autres polyisocyanates pour former un polyisocyanate à haute fonctionnalité.

Les polyisocyanates tout particulièrement appréciés sont les isocyanates polymériques qui sont des dimères, des trimères et des oligomères du diisocyanate et notamment les diisocyanates aromatiques. Ces isocyanates polymériques peuvent être utilisés individuellement ou en mélanges avec des diisocyanates, à des concentrations appropriées.

Lorsque des dérayures au chrome sont utilisées comme déchets de cuir, on apprécie un polyisocyanate dispersible ou soluble dans l'eau en vue de la pénétration de la structure de collagène.

Conformément à la présente invention, les déchets de cuir tanné dans la composition sont présents en proportion de 50 à 99 % en poids et notamment en proportion de 80 à 99 % en poids sur la base du poids total de l'article. Le polyisocyanate est présent en proportion de 1 à 50 et notamment de 1 à 20 % en poids sur la base du poids total de l'article.

Outre les déchets de cuir tanné et le polyisocyanate, des matières additionnelles peuvent être utilisées en vue de former les articles. Par exemple, des catalyseurs tels que des catalyseurs à l'étain et des catalyseurs aminés peuvent être utilisés pour activer la réaction du composé portant plusieurs atomes réactifs d'hydrogène, et la réaction entre le polyisocyanate et les déchets de cuir tanné. Des exemples de catalyseurs à l'étain sont l'octoate stanneux et le dilaurate de dibutylétain. Les catalyseurs aminés sont bien connus de l'homme de l'art. En outre, de la sciure de bois, des copeaux de bois, etc., peuvent aussi être ajoutés, le cas échéant, mais ne sont pas nécessaires pour former des articles conformément à l'invention.

Dans la formation d'articles conformément à l'invention, le polyisocyanate est mélangé avec les déchets de cuir tanné pour former un mélange qui est aussi homogène que

possible selon la forme physique desdits déchets. Par exemple, lorsque ces déchets sont utilisés en poudre, on peut former un mélange de grande homogénéité. Toutefois, lorsqu'on utilise des feuilles de déchets de cuir tanné et d'autres 5 déchets de cuir tanné de grandes dimensions, un mélange homogène véritable est difficile à obtenir.

Après que les ingrédients ont été mélangés, on charge leur mélange dans une presse et on le chauffe à la température nécessaire à la maturation du composite. On 10 exerce une pression suffisante pour chasser l'air et on chauffe suffisamment pour faire réagir l'isocyanate avec les déchets de cuir tanné. On peut chauffer moins si l'on utilise un catalyseur. Normalement, les ingrédients sont soumis, en vue de leur maturation, à une pression de 3,5 15 à 21 MPa et notamment de 3,5 à 17,5 MPa. L'article final est d'autant plus dense que la pression exercée est plus haute. Ainsi, lorsqu'on utilise des pressions de plus de 5,25 MPa, l'article gagne en intégrité et en résistance mécanique. La plage de températures utile à la mise en 20 oeuvre de l'invention va de la température ambiante, lorsqu'on utilise un catalyseur, à environ 200°C ou au point de dégradation des déchets de cuir tanné et du polyisocyanate. De préférence, la plage utilisée de températures de maturation va d'environ 70 à 170°C.

25 Les articles ainsi formés se prêtent au clouage, au sciage et à d'autres actions similaires telles qu'en nécessite l'obtention d'un matériau de construction comparable à un panneau de particules ou de copeaux. En outre, on a constaté que les articles produits conformément à 30 l'invention avaient une combustion retardée et était aussi auto-extinguible.

En outre, lorsque des dérayures au chrome sont utilisées comme déchets de cuir tanné, l'article résiste à la décomposition par des champignons et des bactéries et 35 à d'autres types d'altération. De plus, les dérayures au chrome sont toxiques lorsqu'elles sont ingérées, et elles agissent donc comme insecticide ou comme rodenticide lorsque les articles sont utilisés comme matériaux de construction.

L'invention peut en outre être illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

70 parties en poids de dérayures au chrome sont
5 mélangées, jusqu'à consistance homogène, avec 30 parties
en poids de polyméthylène-polyphénylisocyanate ayant une
teneur en isocyanate de 31,5 % et un poids équivalent de
132 et vendu par la firme Mobay Chemical Corporation sous
la marque déposée Mondur [®] MRS. Le composite est comprimé
10 sous pression de 42 kPa et mûri à 110°C pendant 1 heure.
Après maturation et refroidissement à la température am-
biente, un clou de 2,38 mm de diamètre est enfoncé dans
l'article qui est rigide et ce dernier se révèle apte au
clouage. Un contact avec une flamme à 1204°C carbonise la
15 matière, mais elle ne fume pas, elle ne brûle pas et elle
ne présente pas de post-incandescence lorsque la flamme
est retirée.

EXEMPLE 2

64 parties de dérayures au chrome sont mélangées
20 avec 34,5 parties d'une solution à 50:50 de polyméthylène-
polyphénylène-diisocyanate et de 4,4'-diphénylméthane-
diisocyanate. Le mélange est moulé sous pression de 42 kPa
et mûri à 70-80°C pendant 1 heure. L'article résultant est
rigide et a une bonne résistance mécanique.

25 EXEMPLE 3

Des dérayures au chrome qui ont été séchées jus-
qu'à une teneur en humidité de 10 % en poids sont broyées
au moulin à marteau et tamisées en particules comprises dans
la plage de 0,149 à 4,76 mm. 92 parties en poids des dérayures
30 au chrome sont chargées dans un mélangeur à tambour rotatif
et 8 parties en poids de diphénylméthanediiisocyanate émul-
sionnable par l'eau contenant 29,2-30,2 % de NCO sont émul-
sionnées dans l'eau pour les rendre aptes à être appliquées
par pulvérisation. L'émulsion d'isocyanate est appliquée par
35 pulvérisation sur les dérayures au chrome pendant que le
mélangeur tourne. On fait tourner celui-ci jusqu'à ce qu'un
mélange homogène des dérayures au chrome et de l'isocyanate
ait été produit. 1858 g de la matière mélangée, sur base

sèche, sont moulés en une feuille rectangulaire dans un moule. La matière mélangée homogène est pressée au moyen de pièces d'arrêt à 149°C pendant 60 secondes sous pression de 5,25 MPa, pendant 4,5 minutes sous pression de 1,75 MPa et pendant
5 30 secondes sous pression nulle. On retire de la presse le panneau mesurant 1,27 cm x 45,72 cm x 45,72 cm et on le laisse refroidir. Le panneau ainsi produit est capable d'être cloué et scié et sa combustion est retardée.

Les panneaux produits conformément à l'invention
10 peuvent être utilisés comme matériau de construction de la même manière qu'un panneau de particules. On peut aussi les utiliser pour l'isolation thermique et acoustique.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif,
15 et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Article manufacturé, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange homogène de déchets de cuir tanné et un liant du type polyisocyanate, mis sous forme d'une
5 feuille.
2. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyisocyanate a une fonctionnalité supérieure à 2.
3. Article suivant la revendication 1, caractérisé
10 en ce que le polyisocyanate est formé de 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate.
4. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les déchets de cuir tanné consistent en dérayures au chrome.
- 15 5. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les déchets de cuir tanné ont une teneur en eau de 6 à 12 % en poids.
6. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les déchets de cuir tanné sont présents en proportion de 50 à 99 parties en poids, de préférence de 80 à
20 99 parties en poids.
7. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyisocyanate est présent en proportion de 1 à 50 parties en poids, de préférence de 1 à 20 parties en
25 poids.
8. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il peut être cloué et scié.
9. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ledit produit de réaction est formé à chaud et
30 sous pression.
10. Un article manufacturé comprenant le mélange homogène de déchets de cuir tanné et d'un liant mis sous la forme d'une feuille à chaud et sous pression, les déchets de cuir tanné consistant de préférence en dérayures au
35 chrome.