

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 02370

(54)

Procédé de fabrication de polyuréthanes moulés par injection avec réaction présentant un rendement catalytique amélioré.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl. 3) B 29 C 5/06, 25/00; C 08 G 18/24, 18/48, 18/76
//B 60 R 13/00.

(22)

Date de dépôt 6 février 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 8 février 1980, n. 119,705.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71)

Déposant : Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Richard Joseph Gilbert Dominguez.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Société de Protection des Inventions, 25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte aux polyuréthanes moulés par injection avec réaction.

Le moulage par injection avec réaction (MIR) est une technique de mélange et de moulage rapide de 5 pièces d'uréthane de grandes dimensions, durcissant rapidement. Les pièces de polyuréthane MIR sont utilisées dans diverses applications dans des extérieurs de carrosseries d'automobiles, dans lesquelles leur faible poids contribue à la conservation de l'énergie. Les pièces MIR 10 sont généralement fabriquées en mélangeant rapidement des matières contenant de l'hydrogène actif avec un polyisocyanate et en plaçant le mélange dans un moule où la réaction s'effectue. Ces matières contenant des hydrogènes actifs comprennent un polyéther polyhydroxylé (polyols) 15 de masse moléculaire élevée et un composé contenant des hydrogènes actifs de faible masse moléculaire (allongeurs de chaîne). Après réaction et démoulage, les pièces peuvent être soumises à une opération supplémentaire de durcissement qui consiste à les placer dans une ambiance 20 à 120°C environ ou davantage.

Selon la pratique habituelle on place tous les constituants sauf l'isocyanate dans un récipient (polyol, allongeurs de chaîne, catalyseurs à l'étain, les catalyseurs amines, les tensio-actifs à la silicone, etc. 25 appelé le constituant B) et l'isocyanate dans un autre récipient (appelé le constituant A) avant la réaction. Les composants A et B sont alors mélangés ensemble suivant l'équilibre stoechiométrique désiré dans un moule tel qu'indiqué ci-dessus.

30 On a découvert de façon surprenante que l'on obtient des avantages notables lorsque tout le catalyseur à l'étain est placé dans le constituant A avant de faire réagir les constituants A et B dans le moule.

L'invention a pour but de fournir un procédé 35 de fabrication de polyuréthane moulé par injection avec réaction ayant des propriétés améliorées n'exigeant

qu'une quantité réduite de catalyseurs. Le produit comprend le produit de la réaction d'un polyéther polyhydrique à poids moléculaire élevé, un composé à faible poids moléculaire contenant de l'hydrogène actif ayant
5 au moins deux fonctionnalités et un polyisocyanate en présence d'un catalyseur à l'étain dans lequel deux constituants réagissent ensemble. L'un des deux constituants contient tout l'isocyanate. Dans le procédé conforme à l'invention tout le catalyseur à l'étain est
10 placé avec le constituant isocyanate avant la réaction.

Les polyols utilisables dans le procédé de l'invention comprennent des polyéther polyols, des polyester diols, triols, tétrols, etc. ayant une masse équivalente d'au moins 500, et de préférence d'au moins
15 1000 à environ 3000. Les polyéther polyols à base d'agents d'amorçage trihydroxylés ayant une masse moléculaire d'environ 4000 et davantage sont particulièrement préférés. Les polyéthers peuvent se préparer à partir
20 d'oxydes d'alkylène inférieurs tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène ou des mélanges d'oxyde de propylène, d'oxyde de butylène et/ou d'oxyde d'éthylène. Pour obtenir les vitesses de réaction rapides qui sont normalement nécessaires pour mouler les élastomères de polyuréthanes MIR, il est préférable que
25 les molécules du polyol soient coiffées à leur extrémité avec une quantité d'oxyde d'éthylène suffisante pour augmenter la vitesse de réaction du mélange de polyuréthane. Normalement, on préfère avoir au moins 50 % d'hydroxyles primaires, bien que des quantités d'hydroxyles primaires inférieures à cette valeur soient
30 acceptables si la vitesse de réaction est suffisamment grande pour être utilisable dans des applications industrielles. D'autres polyols de masse moléculaire élevée utilisables dans l'invention sont des polyesters ou des
35 caoutchoucs dont les extrémités de chaînes portent des groupes hydroxyles (par exemple un polybutadiène à termi-

naison hydroxyle). Des quasi-prépolymères à terminaison hydroxyle de polyols et d'isocyanates sont également utilisables dans l'invention.

Les agents d'allongement des chaînes utilisables dans le procédé de l'invention sont de préférence difonctionnels. On peut aussi utiliser des mélanges d'agents d'allongement des chaînes difonctionnels et trifonctionnels. Les agents d'allongement des chaînes utilisables dans l'invention comprennent des diols, des amines alcools, des diamines ou leurs mélanges. Des diols linéaires de faible masse moléculaire comme le 1,4-butanediol et l'éthylène glycol se sont révélés convenir. L'éthylène glycol est particulièrement préféré. D'autres agents d'allongement des chaînes parmi lesquels des diols cycliques tels que le 1,4-cyclohexane diol et des diols contenant des noyaux tels que la bishydroxyéthylhydroquinone, des diols contenant des fonctions amide ou ester, ou des amino alcools, des diamines aromatiques et des amines aliphatiques conviendraient également comme agents d'allongement des chaînes dans la pratique de l'invention.

On peut utiliser ici une grande variété de polyisocyanates aromatiques, comme le p-phénylène diisocyanate, le polyméthylène polyphénylisocyanate, le 2,6-toluène diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le bitolylène diisocyanate, le naphthalène-1,4-diisocyanate, bis(4-isocyanatophényl)méthane, le bis(3-méthyl-3-isocyanatophényl)méthane, le bis-(3-méthyl-4-isocyanatophényl)méthane, et le 4,4'-diphénylpropane diisocyanate.

D'autres polyisocyanates aromatiques utilisés dans la pratique de l'invention sont des mélanges de polyphénol polyisocyanates à ponts méthylène ayant une fonctionnalité d'environ 2 à environ 4. Ces derniers isocyanates se préparent généralement par phosgénation des polyphényl polyamides à ponts méthylène correspondants, qui sont ordinairement obtenues par réaction du

formaldéhyde avec des amines aromatiques primaires telles que l'aniline, en présence d'acide chlorhydrique et/ou d'autres catalyseurs acides. Des procédés connus pour préparer les polyamines et les polyphényl polyisocyanates

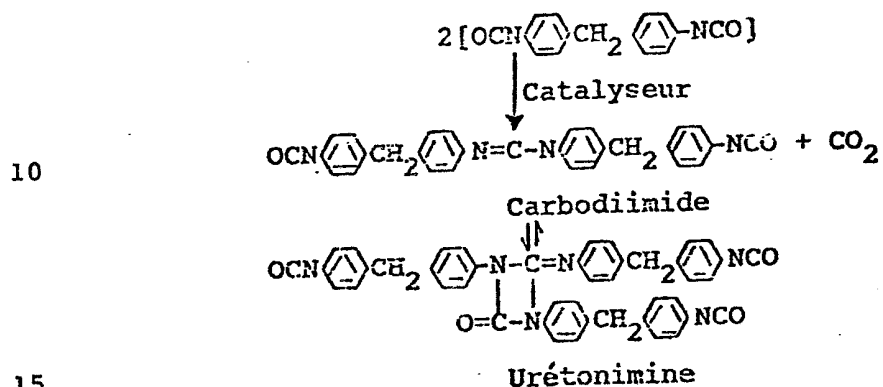
- 5 à ponts méthylène correspondants à partir de celles-ci sont décrits dans la littérature et dans de nombreux brevets, par exemple dans les brevets des E.U.A. N° 2.683.730 ; 2.950.263 ; 3.012.008 ; 3.344.162 et 3.362.979.

- Les mélanges de polyphényl polyisocyanates à ponts méthylène contiennent habituellement d'environ 20 à environ 100 % en poids de méthylène diphényldiisocyanate isomères, le reste étant constitué de polyméthylène polyphényl diisocyanates ayant des fonctionnalités supérieures et des masses moléculaires plus élevées.
- 15 Comme exemples de ceux-ci, on citera les mélanges de polyphényl polyisocyanates contenant environ 20 à 100 % en poids de méthylène diphényldiisocyanate isomères, dont 20 à environ 95 % en poids sont constitués de l'isomère 4,4', le reste étant constitué de polyméthylène
- 20 polyphényl polyisocyanates de masse moléculaire et de fonctionnalité supérieures qui ont une fonctionnalité moyenne d'environ 2,1 à environ 3,5. Ces mélanges d'isocyanates sont des produits connus, disponibles sur le marché, et ils peuvent se préparer par le procédé
- 25 décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3.362.979 délivré le 9 janvier 1968 à Floyd E. Bentley.

Le polyisocyanate aromatique qui est de loin préféré est le méthylène bis(4-phénylisocyanate) ou MDI : MDI pur, quasi-prépolymère du MDI, MDI pur modifié etc.

- 30 Des produits de ce type peuvent être utilisés pour préparer des élastomères MIR appropriés. Comme le MDI pur est un solide, et est par conséquent peu commode à utiliser, on fait souvent appel à des produits liquides à base de MDI, et ceux-ci entrent dans la définition des
- 35 termes MDI ou méthylène bis(4-phénylisocyanate) utilisés ici. Le brevet des E.U.A. N° 3.394.164 est un exemple

d'un MDI liquide. D'une manière plus générale, le MDI pur modifié par l'urétonimine est également compris dans cette définition. Ce produit se prépare en chauffant du MDI distillé pur en présence d'un catalyseur. Le produit
 5 liquide est un mélange de MDI pur et de MDI modifié :



Comme exemples de produits commerciaux de ce type, on citera l'ISONATE 125M (MDI pur) et l'ISONATE 143M (MDI "liquide") d'Upjohn. La quantité d'isocyanate utilisée est de préférence égale à la quantité stoechiométrique par rapport à tous les ingrédients de la formule
 20 ou supérieure à la quantité stoechiométrique.

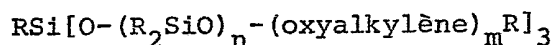
La formule de MIR contient un grand nombre d'ingrédients classiques tels que des catalyseurs agents de réticulation supplémentaires, des diluants, des agents
 25 d'expansion etc. Les agents d'expansion peuvent comprendre des hydrocarbures halogénés à bas point d'ébullition tels que le trichloromonofluorométhane et le chlorure de méthylène, le gaz carbonique, l'azote, etc.

On peut utiliser des catalyseurs tels que des
 30 amines tertiaires ou un composé organique de l'étain ou d'autres catalyseurs des polyuréthanes. Le composé organique de l'étain peut avantageusement être un composé stanneux ou stannique, tel qu'un sel stanneux d'un acide carboxylique, un oxyde de trialkylétain, un dihalogénure
 35 de dialkylétain, un oxyde de dialkylétain, etc., dans lequel les groupes organiques de la partie organique du

composé de l'étain sont des groupes hydrocarbonés en C_1 à C_8 . On peut par exemple utiliser le dilaurate de dibutylétain, le diacétate de dibutylétain, le diacétate de diéthylétain, le diacétate de dihexylétain, l'oxyde de di-2-éthylhexylétain, le dioxyde de dioctylétain, l'octoate stanneux, l'oléate stanneux etc., ou un mélange de ceux-ci.

Les catalyseurs d'amines tertiaires comprennent des trialkylamines (par exemple la triméthylamine, la triéthylamine) des amines hétérocycliques telles que des N-éthylmorpholines (par exemple la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine, l'éther diméthyldiaminodiéthylique, etc.), la 1,4-pipérazine, la triéthylènediamine etc. et des polyamines aliphatiques telles que la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine.

On peut aussi utiliser d'autres ingrédients de formulation classiques tels que par exemple des stabilisants de mousse, qui ont des huiles de silicone ou des émulsionnants. Le stabilisant de mousse peut être un silane ou siloxane organique. On peut par exemple utiliser des composés répondant à la formule :



dans laquelle R est un groupe alkyle en C_1 à C_4 ; n est un entier de 4 à 8 ; m est un entier de 20 à 40 ; et les groupes oxyalkylène proviennent de l'oxyde de propylène et de l'oxyde d'éthylène (voir par exemple le brevet des E.U.A. N° 3.194.773).

Bien qu'ils ne soient pas essentiels pour la pratique de l'invention, on peut utiliser si on le désire des additifs connus améliorant la couleur ou les propriétés de l'élastomère de polyuréthane, tels que des fibres de verre coupées ou broyées, des fibres de carbone coupées ou broyées et/ou d'autres fibres minérales.

Suivant un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, on fait réagir un polyol polyuré-

thane polyéther à poids moléculaire élevé d'environ au moins 5000 avec un polyisocyanate pour former une partie de polyuréthane moulé par injection avec réaction constituée de : on prépare un constituant A-B contenant

5 de l'éthylène glycol allongeur de chaîne, un tensioactif de silicone, un catalyseur amine et la plupart du polyol. On prépare un constituant A contenant tout le polyisocyanate et une petite partie du polyol entrée en réaction avec une partie du polyisocyanate et tout le catalyseur

10 d'étain doit être utilisé dans la composition. Les constituants A et B sont mélangés ensemble dans une machine MIR. Après la réaction des constituants A et B, la partie de polyuréthane formée est post-cuite à une température de 163° pendant environ une demi-heure.

15 Comme cela ressort des données ci-après un tel traitement apporte une importante amélioration à l'affaissement thermique par rapport au traitement de la technique antérieure où le catalyseur d'étain se trouve dans le constituant B. La présente invention se trouve illustrée

20 par les exemples suivants qui sont donnés uniquement à titre illustratif sans caractère limitatif et un glossaire des termes et matières à utiliser est fourni à la suite de ces exemples.

EXEMPLE I

25 On a fabriqué un élastomère MIR ayant la composition suivante. Les catalyseurs d'étain (FOAMREZ UL-29 et dilaurate de dibutylétain) sont introduits dans le constituant B de manière courante :

30	<u>Constituant B</u>	
	THANOL SF 5505	16 parties en poids
	éthylène-glycol	6,44 parties en poids
	Huile de silicone L5430	0,2 partie en poids
35	THANCAT DMDEE	0,25 partie en poids

Constituant B (suite)

FOAMREZ UL-29 0,025 partie en poids

Dilaurate de
dibutylétain 0,015 partie en poids

5

Constituant A

THANATE quasi-
prépolymère L55-0 5,33 parties en poids

ISONATE 143L 27,45 parties en poids

10 Le rapport pondéral ci-dessus fournit un élastomère ayant un indice d'isocyanate de 0,96. Les propriétés apparaissent dans le tableau I.

EXEMPLE II

15 Cet exemple est identique à l'exemple I mis à part les deux caractéristiques à savoir a) les catalyseurs d'étain (FOAMREZ UL-29 et le dilaurate de dibutylétain) sont dissous dans le constituant A plutôt que dans le constituant B (comme dans l'exemple I) et b) la
20 quantité totale du catalyseur à l'étain est égale à la moitié de celle de l'exemple I pour chaque catalyseur à l'étain. On a mélangé de façon à avoir un rapport pondéral permettant d'avoir un indice d'isocyanate de 0,96. Les propriétés sont également données dans le tableau I.

25

TABLEAU I

(post-durcissement à 163°C pendant
1/2 heure)

30

catalyseurs à l'étain
dans le constituant B
au niveau complet

catalyseurs à
l'étain dans le
constituant A au
niveau 1/2

SubstanceEXEMPLE IEXEMPLE II

résistance à la
traction kg/m²

272,4

324,9

35 Allongement %

167

177

TABLEAU I (suite)

	<u>Substance</u>	<u>EXEMPLE I</u>	<u>EXEMPLE II</u>
5	Déchirure kg/cm	912,65	1053,74
	Choc izode J/m d'entaille	613,9	800,7
	Affaissement ther- mique en 1/2 heure à 163°C surplomb 15,25 cm	7,14	3,81
10	Profil de réacti- vité Mousse/monté/adhé- sivité Durée libre en s	6,0/7,0/6,5	5,0/6,0/5,5

- 15 La comparaison ci-dessus montre que la résis-
tance à la traction et les propriétés à la chaleur de
l'élastomère fabriqué par le procédé conforme à l'inven-
tion (exemple II) sont supérieures à celles de l'élasto-
mère obtenu par le procédé de la technique connue
20 (exemple I). De la même façon le profil de réactivité
de l'exemple II est plus rapide que celui de l'exemple I
en dépit du fait que la quantité de catalyseurs à l'étain
présente dans l'exemple II n'est que de 50 % de celle
de l'exemple I. Il s'en suit que les améliorations du
25 profil de réactivité et des propriétés d'élastomères
résultent clairement du fait que le catalyseur à l'étain
se trouve dans le constituant A.

Glossaire des termes et matières.

MIR - moulage par injection avec réaction

- 30 Polyol - un alcool à poids moléculaire élevé à fonction-
nalité d'au moins deux constitué de groupes éthers
tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, etc.
et d'oxydes.

MDI - 4,4'-diphényl méthane diisocyanate.

- 35 ISONATE 143L - isocyanate MDI pur modifié de façon à être
liquide aux températures auxquelles le MDI cristal-

lise - fabriqué par la Société Upjohn Co.

THANATE quasi-prépolymère L-55-0 - A quasi prépolymère formé par réaction de poids égaux d'ISONATE 143L et de THANOL SF-5505.

- 5 THANOL SF-5505 - un triol polyéther de poids moléculaire 5500 contenant environ 80 % de groupes hydroxyle primaires.

L5430 huile de silicone - un tensioactif copolymère de glycol de silicone contenant des groupes à

- 10 hydroxyle réactif. Produit de l'Union Carbide.

THANCAT DMDEE - Dimorpholinodiethyléther.

FOAMREZ UL-29 - un diester stannique d'acide thiol. La composition exacte est inconnue. Produit de la Witco Chemical Co.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un élastomère de polyuréthane moulé par injection avec réaction en faisant réagir un polyéther polyhydrique à poids moléculaire élevé, un composé à faible poids moléculaire
5 contenant un hydrogène actif ayant une fonctionnalité d'au moins deux, et un polyisocyanate en présence d'un catalyseur à l'étain et d'autres ingrédients, ces ingrédients étant séparés en deux constituants avant la réaction, l'un des constituants contenant tout le
10 polyisocyanate, procédé caractérisé en ce que tout le catalyseur à l'étain est mélangé avec le composé polyisocyanate avant la réaction.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyol comprend un polyéther ayant
15 un poids moléculaire supérieur à 4000.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le polyisocyanate contient du 4,4'-diphénylméthane diisocyanate sous forme pure ou modifiée.
- 20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'élastomère est post-durci à environ 163°C.