

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26107

(54) Composition de polyuréthane.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 L 75/04; C 08 K 5/21.

(22) Date de dépôt..... 9 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 12 décembre 1979, n° P 29 49 959.0.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : Société dite : CARL FREUDENBERG, résidant en RFA.

(72) Invention de : Klaus Steichele.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition de polyuréthane facilement démoulable par l'utilisation d'un agent de démoulage interne.

Les polyuréthanes sont connus et trouvent de nombreuses applications comme matières résistantes et élastiques, en particulier pour la préparation de pièces moulées. Les composants de la réaction peuvent être introduits par coulée dans les moules désirés où on les fait durcir. Il est habituel également de presser des élastomères de polyuréthanes pouvant être laminés ou d'effectuer un moulage thermoplastique ultérieur. Ainsi, par exemple, on peut préparer des pièces moulées de n'importe quelle sorte recherchée par injection, par extrusion ou par le procédé de soufflage de corps creux.

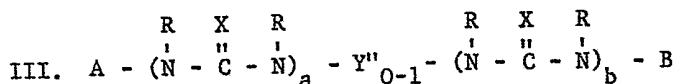
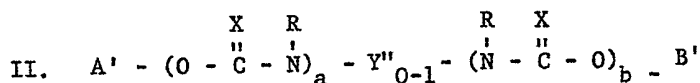
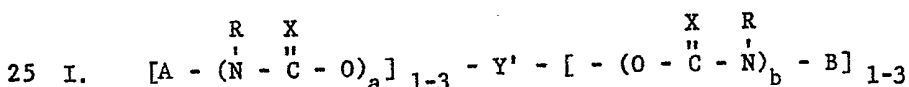
Dans presque tous les procédés, il est nécessaire, pour éviter le collage des pièces moulées sur la paroi du moule, d'utiliser un agent de démoulage. La méthode la plus habituelle consiste à appliquer soigneusement dans les moules un film mince de l'agent de démoulage avant le remplissage avec la composition de polyuréthane. On utilise habituellement des cires, des savons ou des huiles. Ces agents de démoulage dits "externes" sont bien utilisables, mais doivent être appliqués dans un stade opératoire spécial. Pendant ce temps, l'appareillage ne participe pas à la production. Le dosage exact de l'agent de démoulage est souvent difficile, parce que l'agent de démoulage est appliqué par injection ou au pinceau et, dans le cas de moules compliqués, par exemple dans le cas de gravures fines de l'outil, l'agent de démoulage ne les remplit pas complètement.

A cause des difficultés indiquées précédemment, qui se produisent en particulier avec les polyuréthanes, tandis que d'autres matières plastiques, par exemple les polyoléfines, peuvent être démoulées sans problème, même sans agent de démoulage, on a mis au point des agents de démoulage "internes", qui consistent pour la plupart en dérivés d'acides gras. Les dérivés d'acides gras sont ajoutés en quantité relativement grande à la composition de polyuréthane et ont pour but d'assurer une aptitude au démoulage ordinaire de la pièce à fabriquer du moule. Mais l'utilisation de ces agents de démoulage internes est cependant limitée, dans le cas de

la fabrication automatique de pièces moulées, dans la mesure où il se produit après plusieurs cycles un encrassement du moule et une interruption du processus automatique est nécessaire; en outre le niveau des valeurs mécaniques des pièces moulées fabriquées est influencé par les quantités relativement élevées d'agents de démou-
 5 lage internes. Ces agents de démoulage internes pour les polyuréthannes sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DE-OS n° 2 307 589 ou n° 2 319 648.

L'invention a pour objet de mettre au point un agent
 10 de démoulage interne approprié pour les compositions de polyuréthannes, qui permette une fabrication automatique de pièces moulées pendant une longue durée, sans encrassement du moule et sans influence sur les valeurs mécaniques. Ce problème est résolu au moyen d'un agent de démoulage interne qui présente une composition oligomère et
 15 possède comme caractéristique un groupement ayant de l'affinité pour les groupes uréthane du haut polymère. Ces groupements qui ont de l'affinité sont les groupes uréthane et/ou les groupes urée ou thiourée ou thiouréthane.

La composition de polyuréthane facilement démoulable
 20 selon l'invention consiste donc en un mélange du polymère d'uréthane de poids moléculaire élevé avec une faible quantité d'au moins un produit oligomère à base d'uréthane et/ou d'urée de formules suivantes comme agent de démoulage interne



30 dans lesquelles :

A, A', B, B' et R sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par les esters d'alkyle en C₁-C₃₅, d'aryle et d'aryle

- substitué en C_6-C_{14} , les substituants étant des atomes d'halogènes ou des restes alkyle en C_1-C_{35} ou (aryl en C_6-C_{14})-alkylthio en C_1-C_{35} ou arylthio en C_6-C_{14} ou arylalkyle en C_7-C_{15} ; les restes X étant des atomes d'oxygène ou de soufre; et les restes Y étant
- 5 choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe formé par les restes alkylène en C_1-C_{35} , arylène en C_6-C_{14} , alkylarylène en C_7-C_{30} , arylalkylène en C_7-C_{20} , $-(CH_2)_{1-4}-O-(CH_2)_{1-4}-$ et $-(CH_2)_{1-4}-S-(CH_2)_{1-4}-$ ou les polyesters, polyéthers, polycarbonates, polybutadiènes ayant des poids moléculaires de 400 à 4.000; et, en outre,
- 10 l'un au moins des restes A, B ou R étant différent de l'hydrogène et a et b étant des nombres entiers, avec la condition que la somme $a + b$ soit au moins égale à 1.

Les produits oligomères sont ajoutés en quantité de 0,01 à 10,0 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère

15 d'uréthane de poids moléculaire élevé. Pour la plupart des applications, une quantité de 0,1 à 2,0 s'est révélée optimale.

Les composés de départ pour les compositions de polyuréthanes de poids moléculaire élevé sont les polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques, aromatiques et

20 hétérocycliques, tels que décrits, par exemple, par W. Siefken dans Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 à 136, par exemple éthylènediisocyanate, 1,4-tétraméthylènediisocyanate, 1,6-hexaméthylènediisocyanate, 1,12-dodécanediisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3-et 1,4-diisocyanate, ainsi que les

25 mélanges quelconques de ces isomères, 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl-cyclohexane (demande DE-AS 1 202 785, brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 401 190), 2,4- et 2,6-hexahydrotoluyène-diisocyanate, ainsi que les mélanges quelconques de ces isomères, hexahydro-1,3-et/ou 1,4-phénylènediisocyanate, perhydro-2,4'

30 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, 1,3- et 1,4-phénylènediisocyanate, 2,4- et 2,6-toluylènediisocyanate, ainsi que les mélanges quelconques de ces isomères, diphénylméthane-2,4'-et/ou 4,4'-diisocyanate, naphtylène-1,5-diisocyanate, triphénylméthane-4,4',4''-triisocyanate, polyphényl-polyméthylènepolyisocyanates, tels qu'ils sont obtenus

35 par condensation aniline-formaldéhyde puis phosgénation et décrits par exemple dans les brevets britanniques n° 874 430 et n° 848 671, m- et p-isocyanatophénylsulfonyl-isocyanates selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.454.606, arylpolyisocyanates perchlorés

tels que décrits par exemple dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DE-AS n° 1.157.601 (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 277 138), polyisocyanates à groupes carbo-diimide, tels que décrits dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 092 007 (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 152 162),
5 diisocyanates, tels que ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 492 330, polyisocyanates à groupes allophanate, tels que décrits dans le brevet britannique n° 994 890, le brevet belge n° 761 626 et la demande de brevet publiée des Pays-Bas
10 n° 71 02 524, polyisocyanates à groupes isocyanurate, tels que décrits, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 001 973, les brevets de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 022 789, n° 1 222 067 et n° 1 027 394, ainsi que dans les demandes DE-OS n° 1 929 034 et n° 2 004 048, polyisocyanates à
15 groupes uréthane, tels qu'ils sont décrits, par exemple, dans le brevet belge n° 752 261 ou le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 394 164, les polyisocyanates à groupes urée acylés selon le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 230 778, les polyisocyanates à groupes biuret, tels qu'ils sont décrits, par
20 exemple, dans le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 101 394 (brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 124 605 et n° 3 201 372), ainsi que dans le brevet britannique n° 889 050, polyisocyanates préparés par des réactions de télomérisation, tels qu'ils sont décrits, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis
25 d'Amérique n° 3 654 106, polyisocyanates à groupes ester, tels qu'ils sont décrits, par exemple, dans les brevets britanniques n° 965 474 et n° 1 072 956, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 567 763 et le brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 231 688, produits de réaction des isocyanates ci-dessus mentionnés avec des acétals selon le brevet de la République Fédérale
30 d'Allemagne n° 1 072 385 et polyisocyanates contenant des restes d'acides gras polymères selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 455 883.

Il est également possible d'utiliser les résidus de
35 distillation à groupes isocyanate qui se forment dans la préparation technique des isocyanates, éventuellement dissous dans un ou plusieurs des polyisocyanates ci-dessus mentionnés. Il est en outre

possible d'utiliser des mélanges quelconques des polyisocyanates ci-dessus mentionnés.

En général, on préfère en particulier les polyisocyanates faciles à obtenir du point de vue technique, par exemple le
5 2,4- et 2,6-toluylènediisocyanate, ainsi que les mélanges de ces isomères ("TDI"), les polyphénylpolyméthylènepolyisocyanates, tels qu'on les prépare par condensation aniline-formaldéhyde suivie de phosgénation ("MDI brut") et les polyisocyanates à groupes carbo-
diimide, uréthane, allophanate, isocyanurate, urée ou biuret
10 ("polyisocyanates modifiés").

D'autres produits de départ à utiliser selon l'inven-
tion sont les composés présentant au moins deux atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates et ayant en général un poids moléculaire de 400-10.000. On entend par là, de préférence, outre
15 les composés présentant des groupes amino, thiol ou carboxy, des composés polyhydroxylés, en particulier des composés présentant 2 à 8 groupes hydroxy, spécialement ceux d'un poids moléculaire de 800 à 10.000, de préférence de 1000 à 6000, par exemple des poly-
esters, polyéthers, polythioéthers, polyacétals, polycarbonates,
20 polyesteramides présentant au moins deux groupes hydroxy, en général de 2 à 8, mais de préférence de 2 à 4, groupes hydroxy, tels qu'on les connaît pour la préparation de polyuréthannes homogènes et cellulaires.

Les polyesters à groupes hydroxy entrant en ligne de
25 compte sont, par exemple, les produits de réaction de polyalcools, de préférence de diols et éventuellement aussi de triols, avec des acides polycarboxyliques, de préférence dicarboxyliques. Au lieu des acides polycarboxyliques libres, on peut aussi utiliser pour la préparation des polyesters les anhydrides d'acides polycarboxy-
30 liques correspondants ou les esters d'alkyle inférieur d'acides polycarboxyliques correspondants ou leurs mélanges. Les acides polycarboxyliques peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques et/ou hétérocycliques et éventuellement substitués, par exemple par des atomes d'halogènes, et/ou insaturés.

35 On peut citer à titre d'exemples les composés suivants :
acide succinique, acide adipique, acide subérique, acide azélaïque,

acide sébacique, acide phtalique, acide isophtalique, acide trimellitique, anhydride phtalique, anhydride tétrahydrophthalique, anhydride hexahydrophthalique, anhydride tétrachlorophthalique, anhydride endométhylènetétrahydrophthalique, anhydride glutarique, acide maléique, 5 anhydride maléique, acide fumarique, dimères et trimères d'acides gras, tels que l'acide oléique, éventuellement en mélange avec des acides gras monomères, téréphtalate de diméthyle et téréphtalate de bis-glycol.

- On peut citer, par exemple comme polyalcools, les
- 10 composés suivants : éthylèneglycol, propylèneglycol-1,2 et -1,3, butylèneglycol-1,4 et -2,3, hexanediol-1,6, octanediol-1,8, néopentylglycol, cyclohexanediméthanol-(bis-hydroxyméthyl-1,4-cyclohexane), méthyl-2 propanediol-1,3, glycérol, triméthylolpropane, hexanetriol-1,2,6, butanetriol-1,2,4, triméthyloléthane, pentaérythritol, quinitol, 15 mannitol et sorbitol, méthylglucoside; en outre, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, tétraéthylèneglycol, polyéthylèneglycols, dipropylèneglycol, polypropylèneglycols, dibutylèneglycol et polybutylèneglycols. Les polyesters peuvent aussi présenter partiellement des groupes carboxy terminaux. On peut également utiliser des polyesters 20 dérivés de lactones, par exemple l' ϵ -caprolactone, ou d'acides hydroxycarboxyliques, par exemple l'acide ω -hydroxycaproïque.

- Les polyéthers présentant au moins deux groupes hydroxy, en général 2 à 8, de préférence 2 ou 3 groupes hydroxy, entrant dans le cadre de l'invention sont également ceux de type connu et 25 on les prépare, par exemple, par polymérisation d'époxydes, tels qu'oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, oxyde de butylène, tétrahydrofuranne, oxyde de styrène ou épichlorhydrine, avec eux-mêmes, par exemple en présence de BF_3 , ou par addition de ces époxydes, éventuellement en mélange ou l'un après l'autre, sur des composés 30 initiateurs à atomes d'hydrogène réactifs, tels que l'eau, les alcools, par exemple éthylèneglycol, propylèneglycol-1,3 ou -1,2, triméthylolpropane, 4,4'-dihydroxydiphénylpropane, l'ammoniac ou les amines, telles qu'aniline, éthanolamine ou éthylènediamine. On peut également citer dans le cadre de l'invention les polyéthers de saccharose, 35 tels qu'ils sont décrits, par exemple, dans les demandes DE-OS n° 1 176 358 et n° 1 064 938. On préfère surtout les polyéthers

qui présentent essentiellement des groupes OH primaires (jusqu'à 90% en poids, par rapport à tous les groupes OH présents dans le polyéther). Les polyéthers modifiés par des polymères vinyliques, tels qu'ils se forment, par exemple par polymérisation de styrène et d'acrylonitrile en présence de polyéthers (brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 383 351, n° 3 304 273, n° 3 523 093, n° 3 110 695, brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 1 152 536), conviennent également, ainsi que les polybutadiènes à groupes OH.

Parmi les polythioéthers, on citera en particulier les produits de condensation du thiodiglycol avec lui-même et/ou avec d'autres glycols, des acides dicarboxyliques, le formaldéhyde, des acides aminocarboxyliques ou des aminoalcools. Selon les constituants, ces composés sont des polythioéthers mixtes, des polythioétheresters ou des polythioétheresteramides.

On peut citer comme polyacétals, par exemple, les composés préparés à partir de glycols, tels que diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, 4,4'-bis-(hydroxyéthoxy)-diphényldiméthylméthane, hexanediol, et de formaldéhyde. On peut aussi préparer des polyacétals appropriés selon l'invention par polymérisation d'acétals cycliques.

Comme polycarbonates à groupes hydroxy, on peut citer ceux de type connu, que l'on prépare, par exemple, par réaction de diols, tels que propanediol-1,3, butanediol-1,4 et/ou hexanediol-1,6, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol ou tétraéthylèneglycol, avec des carbonates de diaryle, par exemple le carbonate de diphényle, ou le phosgène. Parmi les polyesteramides et polyamides, on citera les condensats essentiellement linéaires obtenus à partir d'acides polycarboxyliques saturés et insaturés ou leurs anhydrides et d'aminoalcools saturés et insaturés polyfonctionnels, diamines, polyamines et leurs mélanges.

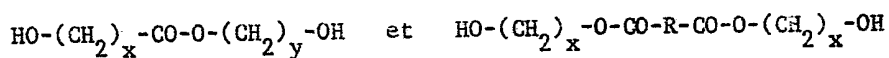
A titre d'exemples de ces composés à utiliser selon l'invention, on peut citer ceux décrits, par exemple, dans High Polymers, volume XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, Tome I, 1962, pages 32 à 42 et 44 à 54 et Tome II, 1964, pages 5 et 6 et 198 et 199, ainsi que dans Kunststoff-Handbuch, Tome VII, Vieweg-Höchtien, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966, par exemple pages 45 à 71.

Bien entendu, on peut utiliser des mélanges des composés ci-dessus mentionnés ayant au moins deux atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates et un poids moléculaire de 400-10000, par exemple des mélanges de polyéthers et de polyesters.

5 Comme composés de départ à utiliser éventuellement selon l'invention, on citera également les composés ayant au moins deux atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates et un poids moléculaire de 32-400. Dans ce cas également, on entend par là des composés présentant des groupes hydroxy et/ou des groupes amino
10 et/ou des groupes thiol et/ou des groupes carboxy, de préférence des composés présentant des groupes hydroxy et/ou des groupes amino, qui servent comme agents d'allongement de chaînes ou agents réticulants. Ces composés ont en général 2 à 8 atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates, de préférence 2 ou 3 atomes d'hydrogène réactifs.

15 Dans ce cas également, on peut utiliser des mélanges de composés différents ayant au moins 2 atomes d'hydrogène réactifs vis-à-vis des isocyanates, d'un poids moléculaire de 32-400.

A titre d'exemples de ces composés, on citera les composés suivants : éthylèneglycol, propylèneglycol-1,2- et 1,3,
20 butylèneglycol-1,4- et 2,3, pentanediol-1,5, hexanediol-1,6, octanediol-1,8, néopentylglycol, 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane, 2-méthyl-1,3-propanediol, glycérol, triméthylolpropane, hexanetriol-1,2,6, triméthyloléthane, pentaérythritol, quinitol, mannitol et sorbitol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol, tétraéthylèneglycol, poly-
25 éthylèneglycols jusqu'à un poids moléculaire de 400, dipropylèneglycol, polypropylèneglycols jusqu'à un poids moléculaire de 400, dibutylèneglycol, polybutylèneglycols jusqu'à un poids moléculaire de 400, huile de ricin, 4,4'-dihydroxydiphénylpropane, bis(hydroxyméthyl)hydroquinone, 1,4-bis(β-hydroxyéthoxy)benzène, éthanolamine,
30 N-méthyléthanolamine, diéthanolamine, N-méthyl-diéthanolamine, triéthanolamine, 3-aminopropanol, esterdiols de formules générales



dans lesquelles :

R représente un groupe alkylène ou arylène en C_1-C_{10} , de préférence en C_2-C_6 , $x = 2-6$ et $y = 3-5$, par exemple ϵ -hydroxycaproate de δ -hydroxybutyle, γ -hydroxybutyrate d' ω -hydroxyhexyle, adipate de bis(β -hydroxyéthyle) et téréphtalate de bis(β -hydroxyéthyle).

- 5 On peut aussi utiliser selon l'invention comme agents d'allongement de chaînes des composés, tels que le 1-mercapto-3-amino-propane, des aminoacides éventuellement substitués, par exemple glycine, alanine, valine, sérine et lysine, ainsi que des acides dicarboxyliques, éventuellement substitués, par exemple acide succinique, acide
10 adipique, acide phtalique, acide 4-hydroxyphtalique et acide 4-amino-phtalique.

- En outre, on peut utiliser comme agents dits de coupure de chaînes des composés monofonctionnels vis-à-vis des isocyanates en proportions de 0,01 à 10% en poids, par rapport aux
15 solides du polyuréthane. Ces composés monofonctionnels sont, par exemple, des monoamines, telles que butyl- et dibutylamine, octylamine, stéarylamine, N-méthylstéarylamine, pyrrolidine, pipéridine et cyclohexylamine, des monoalcools, tels que butanol, 2-éthylhexanol, octanol, dodécanol, les divers alcools amyliques, cyclohexanol, éther
20 monoéthylique d'éthylèneglycol, etc.

- Mais, on peut aussi utiliser selon l'invention des composés polyhydroxylés contenant des produits de polyaddition ou de polycondensation de poids moléculaire élevé sous forme finement dispersée ou sous forme dissoute. On obtient ces composés polyhydroxylés
25 modifiés lorsque l'on effectue des réactions de polyaddition (par exemple, réactions entre des polyisocyanates et des composés aminofonctionnels) ou des réactions de polycondensation (par exemple entre le formaldéhyde et les phénols et/ou les amines) directement in situ dans les composés à groupes hydroxy ci-dessus mentionnés. Ces procédés
30 sont décrits, par exemple, dans les demandes de brevets de la République Fédérale d'Allemagne DE-AS n° 1 168 075 et n° 1 260 142 et DE-OS n° 2 324 134, n° 2 423 984, n° 2 512 385, n° 2 513 815, n° 2 550 796, n° 2 550 797, n° 2 550 833 et n° 2 550 862. Mais, il est également possible de mélanger, selon le brevet des Etats-Unis
35 d'Amérique n° 3 869 413 ou la demande DE-OS n° 2 550 860, une dispersion aqueuse finale de polymère avec un composé polyhydroxylé et d'éliminer ensuite l'eau du mélange.

Dans l'utilisation de composés polyhydroxylés modifiés du type ci-dessus comme composés de départ dans le procédé de polyaddition des polyisocyanates, il se forme dans de nombreux cas des matières plastiques de polyuréthannes ayant des propriétés
5 mécaniques notablement améliorées.

Les produits oligomères sont donc ajoutés en faibles quantités à ces produits de départ. Les uréthannes ou urées oligomères sont préparés de manière connue. Ce sont des produits de réaction d'isocyanates monofonctionnels avec des alcools et/ou
10 amines mono- ou polyfonctionnels. Les agents de démoulage peuvent aussi être utilisés avec les compositions de polyuréthannes transformables en mousses.

Les agents de démoulage internes proposés selon l'invention doivent correspondre aux formules générales indiquées
15 plus haut. Le 1,6-hexanedistéaryldiurétanne est particulièrement recommandé comme agent de démoulage à base d'urétanne.

Des exemples de substances particulièrement préférées sont, par exemple, les produits de réaction de monoisocyanates, tels que les monoisocyanates en C_6-C_{18} , par exemple isocyanate de stéaryle
20 et/ou isocyanate de palmityle, éventuellement en mélange avec des monoalcools. Les alcools en C_6-C_{18} sont particulièrement recommandés comme monoalcools, par exemple alcool stéarylique ou alcool palmitique. Les alcools contenant des doubles liaisons, tels que l'alcool oléylique, sont également appropriés. En outre, les produits de
25 réaction de monoisocyanates avec des monoamines en C_6-C_{18} sont également appropriés.

Un mélange recommandé consiste en outre en produits de réaction de monoisocyanates avec des polyalcools. Des polyalcools appropriés sont, par exemple, l'éthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,3-propylèneglycol, le 1,4-butanediol, le 2,3-butane-
30 diol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,12-dodécanediol, l'éther de bis(hydroxyéthyle) d'hydroquinone, le glycérol, le triméthylolpropane, l'hexanetriol, le pentaérythritol ou les analogues. Les polyéthylèneglycols ayant un poids moléculaire de 100 à 4000
35 sont également préférés, en outre les composés polyhydroxylés ayant des poids moléculaire de 650 à 6000, par exemple polyesters, poly-

éthers, polyesteramides, polyacétals, polycarbonates, caprolactones à groupes hydroxy et silicones à groupes hydroxy.

On propose également des mélanges des alcools entre eux et des mélanges d'uréthannes oligomères.

5 Un autre mode de mise en oeuvre de l'invention consiste à utiliser comme substances de départ des polyamines, telles que, par exemple, éthylènediamine, 1,6-hexanediamine, 1,4-tétraméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, 2,4- et 2,6-hexahydrotoluylènediamine, éventuellement des mélanges des substances précédentes,
10 ainsi que 4,4'-diaminodiphénylméthane, p-xylylènediamine ou hydrazine et hydrazines substituées, 3-amino-1-méthylaminopropane ou dipropylènetriamine.

On propose en outre selon l'invention des produits de réaction de polyisocyanates et des monoalcools et monoamines décrits
15 ci-dessus. On préfère en particulier les isocyanates faciles à obtenir du point de vue technique, tels qu'hexaméthylènediisocyanate, 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, 4,4'-diphénylméthanediisocyanates modifiés, 2,4- et 2,6-toluylènediisocyanates et les mélanges de ces substances et diisocyanates d'acides gras dimères.

20 On fait ensuite réagir complètement ou incomplètement les uréthannes et urées oligomères proposés selon l'invention comme agents de démoulage internes, par des procédés habituels de préparation. Les agents de démoulage internes sont incorporés de manière quelconque dans la composition de polyuréthane. Un procédé parti-
25 culièrement recommandé consiste à dissoudre ou disperser des agents de démoulage internes dans les produits de départ pour les compositions de polyuréthannes. Si ceci n'est pas possible ou souhaitable, ils peuvent alors aussi être incorporés lors de la mise en oeuvre de la composition de polyuréthane pendant le processus de plastifi-
30 cation. Dans de nombreux cas, une quantité de 0,5 à 2,0 parties en poids, pour 100 parties en poids de polymères de polyuréthannes de haut poids moléculaire, donne déjà d'excellents résultats.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et
35 pourcentages s'entendent en poids sauf indication contraire.

Les exemples suivants décrivent la préparation d'uréthannes oligomères. Les procédés de préparation décrits dans les exemples sont utilisables pour les uréthannes, urées et thiouréthannes oligomères. Le mono- ou le polyisocyanate et le composé contenant l'hydrogène actif sont mélangés ensemble et chauffés à température élevée, avantageusement à 130°C. Après une durée de réaction d'environ 30 min, on coule le produit sur une plaque froide où il se solidifie. Après broyage, le produit de réaction peut être utilisé directement.

Le tableau I ci-après donne une liste des agents de démoulage utilisés dans les exemples, qui sont ensuite chaque fois caractérisés par une lettre majuscule pour une meilleure identification.

Le mélange de polyuréthane ayant la composition selon l'invention, qui contient un agent de démoulage, est préparé comme décrit ci-après.

15 EXEMPLE 1

On chauffe à 120°C dans un récipient muni d'un agitateur 1000 parties en poids d'un polyester d'acide adipique et d'un mélange d'éthylèneglycol et de butanediol (1:1) ainsi que 20 parties en poids de l'agent de démoulage C. Après déshydratation pendant 1 h sous vide, on ajoute 850 parties en poids de MDI (4,4'-diisocyanatodiphénylméthane). On agite le mélange pendant 30 min. Après cette durée, on ajoute 240 parties en poids de butanediol en 30 s en agitant encore et on coule le produit de réaction sur une plaque préchauffée à 110°C et on le laisse pendant 1 h à cette température. Après refroidissement du polyuréthane, on le granule et on l'injecte au moyen d'une extrudeuse à vis du commerce en plaques d'essai. Les plaques sont maintenues pendant 12 h à 110°C. Les propriétés mécaniques (valeur mesurée) sont indiquées dans le tableau II ci-après.

EXEMPLE 2 (essai comparatif)

30 On prépare exactement la même composition de polyuréthane qu'à l'exemple 1 sans agent de démoulage C. Les propriétés mécaniques sont à nouveau énumérées dans le tableau II ci-après.

Dans les conditions décrites à l'exemple 1, on utilise comme matières premières 1000 parties en poids de polycaprolactone (PM 2000), 600 parties en poids de MDI (4,4'-diisocyanatodiphénylméthane), 159 parties en poids de butanediol et 20 parties en poids d'agent de démoulage F.

Les résultats des essais sont également indiqués dans le tableau II, de même que l'essai comparatif ci-après.

EXEMPLE 3

La préparation de la composition de polyuréthane s'effectue comme à l'exemple 1. On utilise les matières premières suivantes :

- 1000 parties en poids de caprolactone (PM 2000),
- 600 parties en poids de MDI,
- 159 parties en poids de butanediol,
- 20 20 parties en poids d'agent de démoulage F.

EXEMPLE 4 (essai comparatif)

On traite sans agent de démoulage F le mélange indiqué à l'exemple 3.

On voit que les propriétés mécaniques des produits de départ ne sont pas influencées par l'addition de l'agent de démoulage. L'agent de démoulage peut donc être utilisé sans inconvénient, indépendamment de l'utilisation des compositions de polyuréthannes.

EXEMPLE 5

On ajoute l'agent de démoulage N au mélange décrit à l'exemple 3.

EXEMPLE 6

On ajoute l'agent de démoulage O au mélange indiqué à l'exemple 3.

EXEMPLE 7

On ajoute l'agent de démoulage Q au mélange indiqué à l'exemple 3.

EXEMPLE 8

On ajoute l'agent de démoulage S au mélange indiqué dans l'exemple 3.

30 EXEMPLE 9

On ajoute l'agent de démoulage U au mélange indiqué dans l'exemple 3.

Un essai des mélanges de polyuréthannes selon les exemples 3 à 9 est effectué par fabrication de pièces moulées dans une extrudeuse d'injection habituelle. La machine est montée avec un système automatique d'éjection. L'activité de démoulage peut

être jugée par la détermination des cycles de démoulage avec les différentes compositions de polyuréthannes. Un agent de démoulage est alors toujours optimal si le mélange peut être démoulé presque sans limite.

5 Comme on le voit d'après le tableau III ci-après, l'essai peut chaque fois être arrêté après 200 cycles, parce que d'autres mesures après un si grand nombre de cycles de démoulage ne modifient plus le résultat de l'essai. Les compositions indiquées dans les exemples 3 et 5 à 9 sont donc démoulables presque sans
10 limite. La composition selon l'exemple 4 (essai comparatif sans agent de démoulage interne) ne donne que 5 cycles de démoulage. Un agent de démoulage externe est nécessaire dans ce cas.

 Dans les exemples 3, 5 et 9, on évalue visuellement le moule de l'appareillage. On ne constate pas d'encrassement de la
15 machine.

 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

T A B L E A U I

Agent de démoulage interne	Produits de départ		F. (°C)	
A	62 g	(1 mole) d'éthylèneglycol	590 g (2 moles) d'isocyanate de stéaryle (isocyanate de stéaryle/palmityle ~ 65:30)	99,5
B	76 g	(1 mole) de propanediol-1,3	"	94
C	90 g	(1 mole) de butanediol-1,4	"	103
D	90 g	(1 mole) de butanediol-2,3	"	106
E	104 g	(1 mole) de néopentylglycol	"	59
F	118 g	(1 mole) d'hexanediol-1,6	"	117
G	202 g	(1 mole) de dodécanediol-1,12	"	102
H	107 g	(1 mole) de diéthylèneglycol	"	93
I	122 g	(1 mole) de thiodiglycol	"	81
K	104 g	d'un mélange de 59 g d'hexanediol-1,6 et 45 g de butanediol-1,4	590 g (2 moles) d'isocyanate de stéaryle (isocyanate de stéaryle/palmityle ~ 65:30)	98
L	540 g	(2 moles) d'alcool stéarylique	168 g (1 mole) d'hexaméthylène-diisocyanate-1,6	126

T A B L E A U I (suite)

Agent de démoulage interne	Produits de départ		F. (°C)
M	540 g (2 moles) d'alcool stéarylique	250 g (1 mole) de 4,4'-diisocyanato-diphénylméthane	142
N	540 g (2 moles) d'alcool stéarylique	174 g de 2,4-toluyène-diisocyanate	97
O	270 g (1 mole) d'alcool stéarylique	295 g (1 mole) d'isocyanate de stéaryle	75
P	130 g (1 mole) de 2-éthyl-hexanol	295 g (1 mole) d'isocyanate de stéaryle	63
Q	268,5 g (1 mole) d'alcool oléylique	295 g (1 mole) d'isocyanate de stéaryle	25
R	135 g de triméthylolpropane	295 g d'isocyanate de stéaryle	41
S	135 g de triméthylolpropane	590 g d'isocyanate de stéaryle	52
T	88 g (1 mole) de butène-2-diol-1,4	590 g (2 moles) d'isocyanate de stéaryle	92
U	602 g de polybutadiénol (indice de OH 46,6; PM 2800)	147,5 g (0,25 mole) d'isocyanate de stéaryle	20

T A B L E A U II

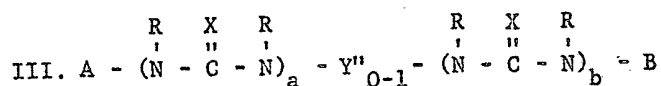
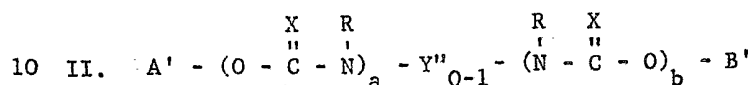
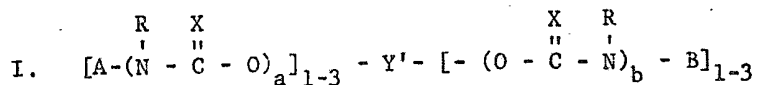
Propriétés mécaniques (exemples)	1	2	3	4
Dureté (Shore A)	96	95	89	90
Résilience	30	29	33	34
Résistance à la rupture (N/mm^2)	37	36	29	27
Allongement (%)	467	480	501	490
Usure (mm^3)	25	28	15	18

T A B L E A U III

Composition du polyuréthane (exemple)	Nombre des cycles automatiques
3	rupture après 200 cycles
4	agent de démoulage externe nécessaire après 5 cycles
5	rupture après 200 cycles
6	rupture après 200 cycles
7	rupture après 200 cycles
8	rupture après 200 cycles
9	rupture après 200 cycles

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

1. Composition de polyuréthane facilement démoulable, caractérisée en ce que le mélange contient un polymère d'uréthane de poids moléculaire élevé et une faible quantité d'au moins un produit oligomère à base d'uréthane et d'urée de formules suivantes
- 5 comme agents de démoulage internes :



- dans lesquelles A, A', B, B' et R sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé par les esters d'alkyle en C₁-C₃₅, d'aryle en C₆-C₁₄ et d'aryle substitué, les substituants étant des atomes d'halogènes ou des restes alkyle en C₁-C₃₅ ou (aryl en C₆-C₁₄)-alkylthio en C₁-C₃₅ ou arylthio en C₆-C₁₄ ou arylalkyle en C₇-C₁₅ ; les restes X étant des atomes d'oxygène ou de soufre ; et les restes Y étant choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe formé
- 20 par les restes alkylène en C₁-C₃₅, arylène en C₆-C₁₄, alkylarylène en C₇-C₃₀, arylalkylène en C₇-C₂₀, -(CH₂)₁₋₄-O-(CH₂)₁₋₄ et -(CH₂)₁₋₄-S-(CH₂)₁₋₄ ou les polyesters, polyéthers, polycarbonates, polybutadiènes ayant des poids moléculaires de 400 à 4000 ; et, en outre, l'un au moins des restes A, B ou R étant différent de l'hydrogène et a et b
- 25 étant des nombres entiers, avec la condition que la somme a + b soit au moins égale à 1.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les produits oligomères à base d'uréthane et/ou d'urée sont en quantité de 0,01 à 10,00 parties en poids pour 100 parties en poids
- 30 du polymère d'uréthane de poids moléculaire élevé.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les produits oligomères à base d'uréthane et/ou d'urée sont en

quantité de 0,1 à 1,5 partie en poids pour 100 parties en poids du polymère d'uréthane de poids moléculaire élevé.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit oligomère à base d'uréthane
- 5 est le 1,6-hexane-distéaryl-diuréthane.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit oligomère à base d'uréthane est le 1,6-hexane-distéaryl-diuréthane, le distéaryluréthane ou l'oléylstéaryluréthane.
- 10 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'on utilise comme produit oligomère à base d'uréthane le produit de réaction de 2 moles d'alcool stéarylique et 1 mole de toluyldiisocyanate.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
- 15 à 3, caractérisée en ce qu'on utilise comme produit oligomère à base d'uréthane le produit de réaction de 1 mole de triméthylolpropane avec 1 mole d'isocyanate de stéaryle.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
- 20 à 3, caractérisée en ce qu'on utilise comme produit oligomère à base d'uréthane le produit de réaction de 1 mole de triméthylolpropane avec 2 moles d'isocyanate de stéaryle.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1
- à 3, caractérisée en ce qu'on utilise comme produit oligomère à base d'uréthane, le produit de réaction de 1 mole de polybutadiénol
- 25 (fonctionnalité 2,3) avec 2,3 moles d'isocyanate de stéaryle.