

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 571 729

21 N° d'enregistrement national :

85 15080

51 Int Cl^{*} : C 08 G 18/86, 18/65, 18/67; B 29 C 67/20;
C 08 G 18/14; C 08 J 3/24, 5/00 // B 29 K 75:00; B 29 L
29:00, 30:00.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11 octobre 1985.

30 Priorité : DE, 13 octobre 1984, n° P 34 37 643.7.

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 18 avril 1986.

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

71 Demandeur(s) : CONTINENTAL GUMMI-WERKE AK-
TIENGESELLSCHAFT. — DE.

72 Inventeur(s) : Julius Peter, Fritz Koch et Klaus Witt.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin, Ahner.

54 Procédé pour la production d'objets en polyuréthane.

57 Procédé pour la production d'objets en polyuréthane
réticulé à l'aide d'une réticulation en deux stades et dans
lequel un polyuréthane coulable est produit à partir de polyol,
polyisocyanate en excès et diol d'un poids moléculaire maximal
de 300.

Un peroxyde est ajouté comme agent de réticulation supplé-
mentaire. L'objet en PUR est ensuite coulé puis recuit de façon
connue à des températures inférieures à la température de
décomposition du peroxyde employé. L'objet en PUR est enfin
porté à une température supérieure à la température de dé-
composition du peroxyde employé.

FR 2 571 729 - A1

D

La présente invention concerne un procédé pour la production d'objets en polyuréthane réticulé à l'aide d'une réticulation en deux stades et dans lequel un polyuréthane coulable est produit à base de polyol, polyisocyanate en excès et diol d'un poids moléculaire maximal de 300.

Des procédés pour la production d'objets en polyuréthane réticulé sont connus, dans lesquels des isocyanates ou des peroxydes sont utilisés comme agents de réticulation. Les objets produits selon ces procédés connus présentent toutefois souvent une stabilité thermique relativement faible.

L'invention a donc pour objet un procédé permettant, à partir d'un polyuréthane coulable, de produire des objets en polyuréthane réticulé à stabilité thermique améliorée.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, un peroxyde est ajouté comme agent de réticulation supplémentaire; l'objet en PUR est ensuite coulé et recuit de façon connue à des températures inférieures à la température de décomposition du peroxyde employé; puis l'objet en PUR est ensuite porté à une température supérieure à la température de décomposition du peroxyde employé.

L'application de l'invention est particulièrement avantageuse dans le cas d'éléments d'entraînement ou élastiques. C'est ainsi que des galets, des bandages pleins ou des courroies produits selon l'invention présentent non seulement une stabilité thermique améliorée, mais aussi une force portante augmentée. Des propriétés favorables de résistance au déchirement après entaille, de résistance à l'abrasion et d'élasticité sont également obtenues.

La production d'objets en PUR selon l'invention commence par la production, selon le procédé du prépolymère ou "one shot", d'un polyuréthane coulable à base de polyester ou polyéther, diphénylméthane-diisocyanate-4,4 (MDI) et de butanediol-1,4. Un peroxyde est en outre mélangé. La réaction produisant l'uréthane est terminée à 120 °C environ.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'agent de réticulation supplémentaire employé est un peroxyde dont la température de décomposition est supérieure à 100 °C et de préférence de 150 °C

environ. Selon une autre caractéristique de l'invention, les quantités employées de MDI et de peroxyde sont choisies de façon que le rapport des poids moléculaires MDI/peroxyde soit compris entre 10 et 30.

5 Après le démoulage, les objets en PUR sont recuits pendant 24 heures à 100 °C environ, afin d'obtenir les propriétés optimales d'un polyuréthane. Les pièces moulées sont ensuite vulcanisées dans un autoclave pendant 30 minutes environ, à 165 °C environ et sous une
10 pression d'air de 2 à 10 bars. Le peroxyde se décompose alors en radicaux qui produisent des réticulations entre des atomes C. On obtient ainsi des ponts de réticulation avec une stabilité thermique inhabituelle pour le PUR.

 Des dispersants liquides ou solides, solubles ou dispersibles, sont utilisables comme agents de réticulation supplémentaires. Des
15 mélanges de peroxydes sont enfin utilisables aussi.

 Selon une autre caractéristique de l'invention, il est possible d'utiliser simultanément des agents de coréticulation, plastifiants, charges et progènes usuels pour les élastomères. Il convient de
20 mentionner enfin l'incorporation de constituants insaturés, tels que l'éther monoallylique glycérol. En ce qui concerne l'emploi du MDI, il faut préciser qu'il est possible de l'utiliser même avec une fonctionnalité ≥ 2 .

 L'invention offre toutefois des avantages pour la production non seulement de bandages pleins ou de galets, mais aussi de mousses
25 de PUR. La réaction peut s'effectuer avec de l'eau et le cas échéant en présence de surfactants tels que des huiles de rouge turc, et il est possible d'utiliser des activateurs ou inhibiteurs usuels de la réaction uréthane.

 Plusieurs exemples sont présentés ci-dessous. L'exemple 1 constitue un mélange témoin selon l'art antérieur, tandis que les exemples
30 2 à 6 présentent des mélanges produits par le procédé selon l'invention. Les caractéristiques technologiques des exemples 1 à 5 sont ensuite regroupées sous forme d'un tableau. Les valeurs ont été déterminées selon les spécifications des normes DIN 53505, 53479,
35 53504, 53512 et 53517, après production des plaques d'essai spéci-

fiées.

Exemple 1.

1000 g d'un polytétrahydrofurane, d'un poids moléculaire de 2000, sont déshydratés pendant 30 minutes sous vide et à 120 °C. On
5 ajoute ensuite 700 g de MDI pur en poudre. Après une durée de réaction de 15 mn, on ajoute 200 g de butanediol-1,4, puis la préparation est coulée après homogénéisation totale. La production des plaques d'essai est terminée après un recuit de 24 h à 110 °C, puis un chauffage à la presse de 20 mn à 160 °C.

10 Exemple 2

19 g d'un peroxyde de cumène à 95 % (DCP) sont ajoutés à la préparation selon l'exemple 1, puis la production des plaques d'essai est effectuée comme précédemment décrit.

Exemple 3

15 38 g d'un DCP à 95 % sont ajoutés à la préparation selon l'exemple 1, puis la production des plaques d'essai est effectuée comme précédemment décrit.

Exemple 4

20 38 g de DCP et 10 g de cyanurate de triallyle (TAC) sont ajoutés à la préparation selon l'exemple 1, puis la production des plaques d'essai est effectuée comme précédemment décrit.

Exemple 5

25 38 g de DCP et 20 g de TAC sont ajoutés à la préparation selon l'exemple 1, puis la production des plaques d'essai est effectuée comme précédemment décrit.

Exemple 6

38 g de DCP et 40 g de TAC sont ajoutés à la préparation selon l'exemple 1, puis la production des plaques d'essai est effectuée comme précédemment décrit.

Caractéristiques technologiques

Exemple :		1	2	3	4	5	6
	Masse volumique g/cm ³	1,135	1,135	1,135	1,135	1,135	1,135
	Densité Shore A/D	97/48	97/48	97/47	97/45	97/45	97/43
5	Résistance N/mm ²	44	38	31	21	26	26
	Allongement %	520	430	350	260	250	230
	DVR après 24 h						
	à 70 °C %	33	31	29	-	-	-
	100 °C %	41	40	35	31	32	32
10	130 °C %	-	-	-	53	52	48
	Elasticité sclérosco- pique %	50	47	47	54	53	52

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées
 15 par l'homme de l'art au procédé qui vient d'être décrit à titre
 d'exemple non limitatif, sans sortir du cadre de l'invention.

Revendications

1. Procédé pour la production d'objets en polyuréthane réticulé à l'aide d'une réticulation en deux stades et dans lequel un polyuréthane coulable est produit à partir de polyol, polyisocyanate
5 en excès et de diol d'un poids moléculaire maximal de 300, ledit ledit procédé étant caractérisé en ce qu'un peroxyde est ajouté comme agent de réticulation supplémentaire; l'objet en PUR est ensuite coulé et recuit de façon connue à des températures inférieures à la température de décomposition du peroxyde employé; puis
10 l'objet en PUR est porté à une température supérieure à la température de décomposition du peroxyde employé.
2. Procédé selon revendication 1, caractérisé par l'emploi comme agent de réticulation supplémentaire d'un peroxyde dont la température de décomposition est supérieure à 100 °C, et de préférence de
15 150 °C environ.
3. Procédé selon revendication 1, caractérisé par l'emploi d'un mélange de peroxydes comme agent de réticulation supplémentaire.
4. Procédé selon revendication 1, caractérisé par l'emploi de diphénylméthane-diisocyanate-4,4' (MDI) comme polyisocyanate.
- 20 5. Procédé selon revendication 4, caractérisé en ce que les quantités utilisées de MDI et de peroxyde sont choisies de façon que le rapport des poids moléculaires MDI/peroxyde soit compris entre 10 et 30.
6. Procédé selon revendication 1, caractérisé par l'emploi d'un
25 diol à groupes insaturés.
7. Procédé selon revendication 1, caractérisé par l'addition d'agents de covulcanisation supplémentaires.
8. Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que dans le cas de la production d'une mousse, de l'eau et des additions usuelles pour les mousses de polyuréthane sont incorporées pour obtenir
30 une structure cellulaire.
9. Objets en polyuréthane à stabilité thermique améliorée, et notamment bandages pleins, galets, courroies ou mousses d'élastomère PUR, caractérisés par leur production par le procédé selon
35 revendication 1.