

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑴

N° 81 16304

⑸

Polymères de polyuréthane et leur préparation.

⑸

Classification internationale (Int. Cl.³). **C 08 G 18/65.**

⑵

Date de dépôt..... 26 août 1981.

⑶ ⑷ ⑸

Priorité revendiquée : *EUA, 27 août 1980, n° 06/181 720.*

⑷

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

⑴

Déposant : Société dite : THE UPJOHN COMPANY, résidant aux EUA.

⑵

Invention de : James Harold Ewen et Thomas Roy McClellan.

⑶

Titulaire : *Idem* ⑴

⑷

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

La présente invention est relative à de nouveaux polymères de polyuréthane, et elle est plus particulièrement relative à des polymères de polyuréthane-polyurée élastomères .

5 Les polymères et élastomères de polyuréthane préparés à partir de polyols de poids moléculaire élevé et de polyisocyanates organiques , et allongés avec des polyols de faible poids moléculaire , en particulier des diols, sont connus en pratique depuis longtemps; 10 voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.948.691, et Polyurethanes Chemistry and Technology , Partie II par J.H.Saunders et K.C. Frisch, Chapitre IX, 1964, Interscience Publishers, New York, N.U. , pour des données de base particulières.

15 On fait varier les propriétés des élastomères de polyuréthane d'un certain nombre de manières en ajustant des paramètres tels que la fonctionnalité des réactifs, le type d'isocyanate ou de polyol , et , ceci est particulièrement important , en ajustant la 20 quantité et le type d'allongeur utilisé . Si l'on utilise une polyamine organique comme allongeur , alors le polymère résultant contiendra des liaisons de polyurée en même temps que le polyuréthane .

Dans certaines applications , en particulier 25 les élastomères coulés , il est souhaitable d'avoir des systèmes à action lente. Par contre, avec l'apparition des techniques de moulage par injection avec réaction (RIM) il est devenu souhaitable d'avoir des systèmes à action rapide . Par conséquent, il n'est pas surprenant qu'il y ait un grand nombre de diamines aromatiques 30 différentes connues en pratique allant d'une façon caractéristique de la méthylènebis(o-chloroaniline) à action lente, à la polyméthylène polyphénylamine à action

intermédiaire, et jusqu'à la méthylènebis(aniline) à action très rapide. Un grand nombre de différents types de groupes de substitution ont été introduits dans le noyau aromatique pour faire varier la vitesse réactionnelle du procédé générateur de polymère ; voir l'état de la technique cité ci-dessus.

Lorsque des ingrédients générateurs de polyuréthane-polyurée sont déposés ou injectés par ailleurs dans une cavité de moule , il est essentiel qu'un équilibre soigneux entre le temps de gélification du polymère et la dimension de l'élément moulé soit maintenu . Un temps de gélification suffisamment rapide est nécessaire de manière à ce qu'il soit possible d'obtenir à la fois une bonne formation de polymère et un temps de démoulage rapide. En même temps, le gel ne peut pas être rapide au point qu'une gélification du polymère se produise sur les parois ou sur le fond du moule pendant que des réactifs non gélifiés entrent encore dans le moule. Par conséquent, le polymère de polyuréthane-polyurée doit avoir des profils de réaction appropriés que l'on peut faire varier ou ajuster pour satisfaire à des besoins particuliers.

L'utilisation de polyamines englobant les diamines et amines d'une fonctionnalité supérieure à deux, comme allongeurs dans les polyuréthanes élastomères, est bien connue en pratique . Pour des exemples de l'application de ce dernier type d'allongeurs , on se référera aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n°3.575.896 et n° 4.048.105. Pour des exemples de l'application de diamines comme allongeurs , on se référera aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n°s 3.267.050, 3.428.610, 3.591.532, 3.681.290, 3.736.350, 3.794.621, 3.808.250 et 3.817.940, à la demande de brevet allemand

n° 2.635.400, ainsi qu'aux brevets britanniques
n° 1.408.943 et n° 1.534.258.

5 Les allongeurs mixtes formés de polyamines
avec des diols et triols de faible poids moléculaire
ont également été largement utilisés dans la techni-
que . A cet effet, on se référera en particulier à la
demande de brevet allemand n°2.635.400 et au brevet
britannique n° 1.534.258 .

10 D'une manière générale ,l'utilisation de poly-
amines comme allongeurs donne lieu à des produits poly-
mères , en particulier à des produits moulés avec des
peaux compactes , qui sont caractérisés par d'excellentes
propriétés physiques , telles que les propriétés de ré-
sistances aux chocs, de traction et de module , ainsi
15 que les . résistances au déchirement dans une gamme de du-
reté donnée . En même temps , l'utilisation d'allon-
geurs de polyamine non encombrés mène à des temps de
réaction et de traitement qui sont sensiblement plus
rapides que les temps de réaction des polymères allongés
20 aux diols. Les polyamines aromatiques sont généralement
préférables , les diamines étant les types de polyamines
les plus préférés .

Le brevet britannique n° 1.534.258 décrit
l'utilisation de certains types de diamines aromatiques
25 comme allongeurs , englobant à la fois les amines non
substituées et substituées , ces dernières étant préfé-
rées dans la préparation RIM des polyuréthane-polyurées.
Ce brevet britannique décrit également l'utilisation
d'allongeurs dans lesquels jusqu'à 50% en poids de la
30 diamine sont remplacés par des allongeurs du type diol
hydroxylé primaire . Les polymères décrits sont caracté-
risés par des profils de réaction très rapides qui peu-
vent être trop rapides pour remplir les grandes dimen-

sions de moule avant que la gélification ne commence à sa-
morcer . Des essais pour poursuivre l'injection de ces
ingrédients générateurs de polymère dans un moule après
la gélification , conduisent à un faible écoulement de
5 polymère provoquant l'apparition d'une pression rapide
et excessive sur l'appareillage et l'éventualité d'une
rupture de l'appareillage . Bien qu'une élévation de
la vitesse de mélange et d'amen des ingrédients de
réaction dans le moule puisse surmonter certaines de
10 ces difficultés , il y a une limitation pratique au-des-
sus de laquelle l'écoulement laminaire sera entraver .
Ceci conduira à des espaces vides et à une distribution
inéegale du polymère dans le moule.

On a présent constaté que des polymères de
15 polyuréthane-polyurée qui sont caractérisés , d'une
façon surprenante , par de bonnes duretés , par des
propriétés de déchirement et de module améliorées ain-
si que par des résistances au démoulage améliorées
comparativement aux polyuréthannes allongés avec des
20 diamines aromatiques de la technique antérieure , peu-
vent être préparés en utilisant des allongeurs d'amine
aromatique-diol mixtes dans lesquels la diamine est
le composant mineur . D'une façon surprenante , les
réactifs générateurs de polymère ont des profils de
25 réaction suffisamment rapides pour convenir à des
procédés de moulage et de démoulage rapides , par exem-
ple des applications de RIM , tout en étant encore suf-
fisamment lents pour permettre le remplissage de mou-
les de grandes dimensions avant que la gélification ne
30 puisse apparaître et en permettant ainsi d'éviter le
problème susmentionné de la technique antérieure.

La présente invention comprend des polymères
de polyuréthane-polyurée élastomères améliorés préparés

par la réaction catalysée d'un polyisocyanate organique, d'un polyol et d'un mélange d'allongeurs comprenant une polyamine aromatique et un diol de faible poids moléculaire, dont la caractéristique consiste à utiliser dans
5 cette réaction, avec ce polyisocyanate organique :

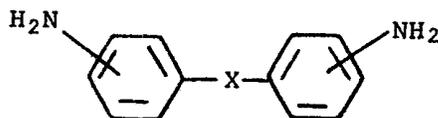
A. Un polyol ayant une fonctionnalité d'hydroxyle primaire d'environ 2 à environ 4 et un poids moléculaire d'environ 1500 à environ 12000, et

B. un mélange d'allongeurs comprenant :

10 (i) une diamine aromatique dans laquelle au moins une des positions ortho par rapport à chaque groupe amino de la diamine, est substituée par un groupe alkyle inférieur, et

(ii) un diol de faible poids moléculaire, pour autant que la diamine aromatique constitue environ 5 à environ 45% en poids de l'allongeur mixte, les 55 à environ 95% en poids restant étant constitués par l'allongeur du type diol, les proportions des équivalents du polyol (A) au mélange d'allongeurs (B) étant
15 d'environ 1/4 à environ 1/50, le rapport des équivalents d'isocyanate aux équivalents d'hydrogène actif total du polyol, de la diamine aromatique et des diols étant
20 d'environ 0,85 à environ 1,35.

L'expression "diamine aromatique" signifie
25 une diamine aromatique obtenue en remplaçant deux atomes d'hydrogène nucléaires d'un hydrocarbure aromatique par des groupes -NH_2 , l'hydrocarbure aromatique comportant de 6 à 12 atomes de carbone aromatique inclusivement, englobant le phénylène, le tolylène et le naphtylène,
30 ainsi que les diamines aromatiques répondant à la formule:



dans laquelle X signifie une simple liaison ,
-SO₂- , -C^O- , -O- , ou un alkylène inférieur en C₁ à C₄.

On entend par l'expression "alkylène inférieur
en C₁ à C₄ " un alkylène comportant de 1 à 4 atomes de
5 carbone inclusivement , tel que le méthylène, l'éthylène,
le propylène, le butylène et leurs formes isomères.

L'expression "alkyle inférieur" signifie
un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone inclusivement,
tel que le méthyle, l'éthyle, le propyle, le butyle et
10 leurs formes isomères.

L'expression "diol de faible poids moléculai-
re" signifie un diol tombant dans une gamme de poids
moléculaires d'environ 60 à environ 400, et englobe les
alkylène glycols , les oxyalkylène glycols , les compo-
15 sés di(hydroxyalkylés)aromatiques , les bis(hydroxyal-
kyl)éthers de phénols biatomiques, etc.

Les polymères de polyuréthane-polyurée
élastomères suivant la présente invention peuvent être
préparés en utilisant l'une quelconque des techniques
20 de réaction connues en pratique pour la préparation de
polymères de polyuréthane soit par des techniques de mé-
lange à la main soit par des techniques de mélange à
la machine ; voir les références citées ci-dessus pour
un enseignement spécifique sur la préparation des polyu-
25 réthannes , et en particulier le brevet britannique
n° 1.534.258 pour les polyuréthannes préparés par la
technique de moulage par injection avec réaction (RIM) .

La nouveauté de la présente invention réside
dans l'utilisation d'allongeurs mixtes en réaction avec
30 un polyisocyanate et un polyol de poids moléculaire élevé
de manière à former un polymère de polyuréthane-polyu-
rée. Les allongeurs mixtes sont formés d'un type parti-
culier de diamine aromatique et d'un diol de faible poids

moléculaire , tous deux étant définis ci-dessus et utilisés dans des proportions pondérales spécifiques l'un par rapport à l'autre et par rapport au mélange de réactifs global .

5 Les proportions relatives du polyol (A) défini ci-dessus par rapport au mélange d'allongeurs (B) défini ci-dessus , peuvent varier sur une large gamme suivant les poids moléculaires spécifiques .
D'une manière générale , les proportions des équivalents
10 du polyol (A) au mélange d'allongeurs (B) sont d'environ 1/4 à environ 1/50, et de préférence de 1/8 à 1/40.

Le mélange d'allongeurs (B) constitue avantageusement environ 5 à environ 45% en poids du composant de diamine aromatique , le restant, c'est-à-dire environ
15 55 à environ 95% en poids étant constitués par le composant de diol de faible poids moléculaire . La diamine aromatique constitue de préférence environ 5 à environ 40% en poids, le restant étant constitué par le diol.

Les spécialistes de la technique noteront
20 que référence est faite ci-dessus aux allongeurs mixtes , ou aux mélanges d'allongeurs; ceci ne signifie pas que la diamine aromatique et le diol doivent nécessairement être préparés sous la forme d'un mélange avant la réaction avec le polyisocyanate et le polyol. La combinaison des allongeurs peut être utilisée d'une manière
25 quelconque la plus appropriée à la préparation du polymère de polyuréthane-polyurée concerné . Ce qui veut dire que les ingrédients peuvent être préalablement mélangés . Ou bien, ils peuvent être introduits individuellement dans le site réactionnel de manière à coréagir
30 avec le composant de polyisocyanate ou le composant de prépolymère de polyisocyanate en même temps qu'avec le composant de polyol .

Lorsque les diamines aromatiques à utiliser suivant la présente invention ne contiennent qu'un seul noyau aromatique, elles peuvent être l'une quelconque des ortho, méta- et para- diamines aromatiques satisfaisant à la définition précédente, les méta- et para- diamines étant préférées. D'une manière générale, les ortho diamines sont difficiles à obtenir et à maintenir sous une forme pure et ne sont par conséquent pas aussi intéressantes que les deux derniers types. Les para diamines, bien qu'étant relativement aisées à obtenir, sont difficiles à maintenir à l'état pur et ne sont, par conséquent, pas aussi intéressantes que les méta diamines. Par contre, lorsque les deux groupes d'amine sont dans des noyaux aromatiques séparés, les relations précédentes ne s'appliquent pas et, d'une manière générale, on peut utiliser n'importe quel arrangement isomère quelconque du groupe d'amine.

Suivant la présente invention, la diamine aromatique doit avoir au moins une des positions ortho par rapport à chaque groupe amino substituée par un groupe alkyle inférieure, sans quoi la basicité de l'amine aromatique est trop forte et entraîne une réaction trop rapide avec le polyisocyanate. De préférence, la totalité des positions ortho par rapport à chaque groupe amino sont substituées par un groupe alkyle inférieur.

Le spécialiste de la technique notera évidemment que l'état préféré de la diamine aromatique sera sous la forme d'un liquide pour faciliter la réaction de polymérisation globale. Toutefois, ces diamines aromatiques qui sont normalement à l'état solide sous les conditions de température ambiantes, peuvent être dissoutes aisément dans l'allongeur de diol, ou bien dans

le composant de polyol , ou bien encore dans le mélange d'allongeur de diol et de polyol avant la réaction avec le composant d'isocyanate .

Des exemples non limitatifs des diamines aromatiques utilisées dans le cadre de la présente invention sont les suivants : 1,3-diméthyl-2,4-diaminobenzène, 1,3-diéthyl-2,4-diaminobenzène, 1,3-diméthyl-2,6-diaminobenzène, 1,4-diéthyl-2,5-diaminobenzène, 1,4-diisopropyl-2,5-diaminobenzène, 1,4-dibutyl-2,5-diaminobenzène, 2,4-diaminomésitylène, 1,3,5-triéthyl-2,4-diaminobenzène, 1,3,5-triisopropyl-2,4-diaminobenzène, 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène, 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène (et les mélanges de ces deux dernières diamines en proportions différentes), etc;

2,3-diméthyl-1,4-diaminonaphtalène, 2,6-diméthyl-1,5-diaminonaphtalène, 2,6-diisopropyl-1,5-diaminonaphtalène, 2,6-dibutyl-1,5-diaminonaphtalène, etc; 3,3',5,5'-tétraméthyl-benzidine, 3,3',5,5'-tétraisopropyl-benzidine, etc ; 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 3,3',5,5'-tétraéthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 3,3',5,5'-tétrabutyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 3,5-diéthyl-3'-méthyl-2',4-diaminodiphénylméthane, 3,5-diisopropyl-3'-méthyl-2',4-diaminodiphénylméthane, 3,3'-diéthyl-2,2'-diaminodiphénylméthane, etc;

3,3',5,5'-tétraéthyl-4,4'-diaminobenzophénone, 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminobenzophénone, 3,3',5,5'-tétraéthyl-4,4'-diaminophényl éther, 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphényl éther, 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphényl sulfone, etc.

Un groupe préféré de diamines aromatiques englobe le 1,3-diéthyl-2,4-diaminobenzène, le 2,4-diaminomésitylène, le 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène,

le 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène , et le 3,3', 5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane .

Un groupe plus intéressant comprend (a) le 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène et le 1-méthyl-
5 3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène ainsi que les mélanges de ceux-ci en différentes proportions, en particulier le mélange comprenant environ 80% en poids de l'isomère 2,4-diamino avec 20% du 2,6-isomère, et le mélange comprenant environ 65% en poids du 2,4-isomère avec environ
10 35% du 2,6-isomère , et (b) le 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane.

Les diols de faible poids moléculaire utilisés dans le cadre de la présente invention et définis ci-dessus, sont bien connus des spécialistes de la technique comme diols allongeurs . Des exemples non limitatifs sont l'éthylène glycol , le 1,3-propylène glycol , le 1,2-propylène glycol, le 1,4-butanediol , le 1,2-hexanediol , le néopentyl glycol , etc, le diéthylène glycol , le dipropylène glycol, etc, ainsi que les composés aromatiques dihydroxyalkylés, tels que les bis
15 (2-hydroxyéthyl)éthers d'hydroquinone et de résorcinol, le p-xylène- α,α' -diol, le bis(2-hydroxyéthyl)éther de p-xylène- α,α' -diol , le m-xylène- α,α' -diol , et son bis(2-hydroxyéthyl)éther.

25 Un groupe préféré de diols allongeurs consiste en l'éthylène glycol et le 1,4-butanediol.

Le composant de polyol suivant la présente invention et tel que défini ci-dessus , peut être l'un quelconque des polyols bien connus des spécialistes de la technique dans la technique des polyuréthanes et qui tombent dans le cadre de la définition précédente.
30 Principalement , le choix de la fonctionnalité du polyol et du poids moléculaire de celui-ci dépendra des proprié-

tés spécifiques du polymère requises ainsi que du type de polyol utilisé . D'une manière générale , la fonctionnalité préférée sera d'environ 2 à environ 3 et le poids moléculaire préféré sera d'environ 2.000 à environ 8.000, une gamme particulièrement intéressante étant d'environ 2.000 à environ 6.000 .

Bien que le polyol ait été défini ci-dessus comme contenant des hydroxyles primaires, ceci n'implique pas que de petites quantités de groupes hydroxyles secondaires ne peuvent pas être présents, soit dans la même molécule avec les groupes primaires , soit dans un composant de polyol séparé .

Des exemples non limitatifs des classes de polyols que l'on peut utiliser sont les polyoxyalkylène polyéthers ; les polyester polyols ; les produits d'addition de polyols provenant de l'oxyde d'éthylène avec la méthylènedianiline et des mélanges de polyméthylène polyphénylamine (suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.499.009) ; les polyols obtenus par la condensation de Mannich d'un composé phénolique avec du formaldéhyde , une alcanolamine , et de l'oxyde d'éthylène (suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.297.597) ; les polyéther polyols renforcés par du vinyle , par exemple par la polymérisation de styrène ou d'acrylonitrile en présence du polyéther ; les polyacétals préparés à partir de glycols , tels que le diéthylène glycol, et de formaldéhyde ; les polycarbonates , par exemple ceux provenant du butanediol avec des diarylcarbonates; les polyester amides , les résoles polyols (voir Prep. Methods of Polymer Chem. par W.R. Sorenson et collaborateurs , 1961, page 293, Interscience Publishers , New York, N.Y.) ; et les résines de polybutadiène ayant des groupes hydroxyle primaires (voir

Poly Bd. Liquid Resins , Product Bulletin BD-3, Octobre 1974, Arco Chemical Company, Div. of Atlantic Richfield, New York, N.Y.).

Un groupe préféré de polyols comprend les diols et triols substitués par du propylèneoxy-polyéthylèneoxy obtenus par l'alcoxylation d'eau, d'ammoniac , d'éthylène glycol, de propylène glycol , de triméthylolpropane , d'aniline, d'éthanolamine , etc; les polyester diols obtenus à partir de la réaction d'acides carboxyliques dibasiques , tels que les acides succinique, adipique, subérique, azélaïque , phtalique , isophtalique , etc, avec les alkylène glycols, et de oxyalkylène glycols de manière à former les polyalkylène et polyoxyalkylène ester diols correspondants ou leurs copolymères; ainsi que les diols et triols substitués par du propylèneoxy-éthylèneoxy renforcés par une résine vinylique , en particulier les polyéthers renforcés par du polyacrylonitrile .

Les polyisocyanates à utiliser suivant la présente invention peuvent être l'un quelconque des polyisocyanates organiques ayant une fonctionnalité de deux ou supérieure à 2 connus des spécialistes de la technique des polyuréthanes et ils peuvent être des polyisocyanates aliphatiques , cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques , tels que ceux décrits par Siefken dans Justus Liebigs Annalen der Chemie , 562, pages 75 à 136.

La classe préférée de polyisocyanates sont les polyisocyanates aromatiques et la fonctionnalité d'isocyanate préférée est d'environ 2. D'une manière plus préférée , les polyisocyanates sont des isocyanates aromatiques qui sont essentiellement des diisocyanates qui sont à l'état liquide à la température ambiante (environ 20°C) .

Des exemples de polyisocyanates que l'on peut utiliser sont l'hexaméthylène diisocyanate , le cyclohexane 1,4-diisocyanate, le 3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl cyclohexyl isocyanate , le 1,4-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate), le diphénylméthane diisocyanate, le m-et p-phénylène diisocyanates , les 2,4- et 2,6-toluène diisocyanates et les mélanges de ces deux isomères , les triphénylméthane triisocyanates, le 4,4'-diisocyanatodiphényl éther; les différents types de 4,4'-méthylènebis(phénylisocyanate) liquéfié , tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.384.653, n° 3.394.146 et n° 3.394.165, dans lesquels des méthylènebis(phénylisocyanates) liquides stables à la conservation sont obtenus par réaction de ces méthylènebis(phénylisocyanates), y compris le 4,4'-isomère , le 2,4'-isomère, et les mélanges de ces 4,4'- et 2,4'-isomères en différentes proportions, avec de petites quantités soit d'un trihydrocarbyl phosphate, soit de dipropylène glycol , ou encore avec de la N,N-di(2-hydroxypropyl)aniline; une composition de prépolymère liquide comprenant le produit obtenu en mettant en contact un polyméthylène polyphénylisocyanate contenant environ 65 à environ 85% en poids de méthylènebis(phénylisocyanate) , le restant de ces polyméthylène polyphénylisocyanates ayant une fonctionnalité supérieure à 2, et environ 0,0185 à environ 0,15 équivalent, par équivalent de ce polyphénylisocyanate , d'un polyoxyéthylène glycol ayant un poids moléculaire moyen d'environ 200 à environ 600 suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.055.548; et les polyméthylène polyphényl polyisocyanates qui sont des mélanges contenant environ 20 à environ 90% en poids de méthylènebis(phénylisocyanate) , le restant du mélange étant constitué

par des polyméthylène polyphényl polyisocyanates d'une fonctionnalité supérieure à 2,0. Ces polyisocyanates et les procédés pour leur préparation sont bien connus en pratique ; voir, par exemple , les brevets des Etats-
5 Unis d'Amérique n^{os} 2.683.730, 2.950.263, 3.012.008 et 3.097.191. Ces polyisocyanates sont également disponibles sous diverses formes modifiées . Une de ces formes consiste en un polyméthylène polyphényl polyisocyanate tel que ci-dessus , qui a été soumis à un traitement
10 thermique, généralement à des températures d'environ 150°C à environ 300°C, jusqu'à ce que la viscosité (à 25°C) ait été élevée à une valeur d'environ 800 à 1500 centipoises. Un autre polyméthylène polyphényl polyisocyanate modifié est celui qui a été traité avec
15 de petites quantités d'un époxyde de manière à réduire l'acidité de celui-ci suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.793.362.

S'avèrent plus particulièrement intéressants les diisocyanates liquides comprenant les méthylènebis(phénylisocyanates) contenant du carbodiimide ayant un poids d'équivalents d'isocyanate d'environ 130 à environ 180 suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.384.653, et le diisocyanate liquide obtenu à partir de 4,4'-méthylènebis (phénylisocyanate) et de dipropylène glycol
25 suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.394.146.

Les proportions de polyisocyanate aux équivalents d'hydrogène actif total du polyol , de l'allongeur mixte de diamine aromatique plus le diol allongeur , sont telles que le rapport des équivalents d'isocyanate
30 aux équivalents d'hydrogène actif total tombent dans une gamme d'environ 0,85 à environ 1,35 , de préférence d'environ 0,97 à environ 1,3 , et d'une manière plus préférée d'environ 0,98 à environ 1,2.

L'un quelconque des catalyseurs ordinairement utilisés dans la technique pour catalyser la réaction d'un isocyanate avec un composé contenant des hydrogènes réactifs peut être utilisé à cet effet; voir, par exemple, Saunders et collaborateurs, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Partie I, Interscience, New York, 1963, pages 228-232; voir également Britain et collaborateurs, J. Applied Polymer Science, 4, 207-211, 1960. Ces catalyseurs comprennent des sels d'acides organiques et inorganiques de, et des dérivés organométalliques de bismuth, plomb, étain, fer, antimoine, uranium, cadmium, cobalt, thorium, aluminium, mercure, zinc, nickel, cérium, molybdène, vanadium, cuivre, manganèse et zirconium, ainsi que des phosphines et des amines organiques tertiaires. Des exemples de catalyseur organostanneux sont l'octoate stanneux, l'oléate stanneux, le diacétate de dibutylétain, le dioctoate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le maléate de dibutylétain, le mercaptopropionate de dibutylétain, le didodécylmercaptide de dibutyl étain, le bis(isooctylthioglycolate) de dibutylétain, etc. Des exemples de catalyseurs d'amines organiques tertiaires sont la triéthylamine, la triéthylènediamine, la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine, la N,N,N',N'-tétraéthylènediamine, la N-méthylmorpholine, la N-éthylmorpholine, la N,N,N',N'-tétraméthylguanidine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butanediamine, la N,N-diméthyléthanolamine, la N,N-diéthyléthanolamine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, etc, ainsi que les mélanges de ces composés suivant une combinaison quelconque.

Les catalyseurs préférés sont les composés organométalliques et en particulier les sels de dialkylétain tels que les composés de dibutylétain susmentionnés.

La quantité de catalyseur utilisée variera considérablement suivant les mélanges d'allongeurs particuliers dans le mélange générateur de polymère et suivant le catalyseur particulier impliqué . Une concentration de catalyseur optimale est aisément déterminée en utilisant des essais par approximations successives par un spécialiste . D'une manière générale, le catalyseur ou le mélange de catalyseurs sera utilisé dans une gamme d'environ 0,01% en poids à environ 5,0% en poids, de préférence dans une gamme d'environ 0,02 à environ 3,0% , par rapport au poids d'isocyanate , de polyol et de mélange d'allongeurs.

On peut éventuellement utiliser des agents de soufflage même dans la production de polyuréthane-polyurées moulées dans lesquelles des surfaces à peau dure et compacte sont désirables . L'un quelconque des agents de soufflage connus des spécialistes de la technique peut être utilisé , notamment l'eau et les agents de soufflage fluorocarbonés . Ces derniers sont préférables et sont généralement des hydrocarbures aliphatiques halogénés qui peuvent être également substitués par du chlore et/ou du brome en plus de la teneur en fluor; voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.745.133, colonne 11, lignes 25 à 38, relatif à des agents de soufflage fluorocarbonés , incorporé dans le cadre de la présente invention à titre de référence.

De même, des gaz inertes (par exemple de l'azote) peuvent être introduits au stade générateur de polymère de manière à passer , quel que soit le degré de soufflage , d'une nature microcellulaire à une nature macrocellulaire .

D'autres additifs éventuels, tels que des agents de dispersion, des stabilisants cellulaires ,

des agents tensio-actifs , des agents retardant l'inflammation, des colorants, etc, peuvent être ajoutés aux polymères de polyuréthane-polyurée suivant la présente invention .

5 Bien que les polyuréthane-polyurées suivant la présente invention puissent être préparées en l'absence de contraintes mécaniques quelconques (c'est-à-dire des moules), c'est dans la préparation des polymères moulés, en particulier dans les applications
10 RIM où les propriétés les plus remarquables et les plus inattendues des polymères de la présente invention résident. Les polymères suivant la présente invention présentent des profils ou des temps de réaction suffisamment rapides que pour satisfaire aux profils requis
15 pour les techniques de réaction RIM, et encore suffisamment longs pour permettre le remplissage d'éléments moulés de grande dimension avant que ne s'amorce la gé-
lification du polymère . Cette aptitude n'était pas possible avec la technique citée ci-dessus.

20 De plus, et d'une façon surprenante, les polymères obtenus suivant la présente invention sont caractérisés par des excellentes propriétés de résistance aux chocs, de traction, de dureté , de résistance à la chaleur, par d'excellentes propriétés de module , et de
25 résistance au déchirement (toutes des propriétés qui sont caractéristiques de la teneur élevée en polyurée), et d'une manière générale , ces propriétés s'avèrent supérieures à celles obtenues suivant la technique antérieure, de même que par une résistance au démoulage améliorée.

30 Par conséquent, les articles de polyuréthane-polyurée moulés suivant la présente invention présentent une utilité particulière comme éléments d'automobile , tels que pare-chocs d'automobile, éléments de

carrosserie , panneaux, portes, capots de moteur , jupes , entrées de conduits d'air, etc. De plus, la nature thermodurcissable des polymères de la présente invention explique leurs bonnes caractéristiques d'utilisation à haute température , qui les rend appropriés pour des applications d'élastomères dans l'industrie où une résistance aux températures élevées est nécessaire.

Les exemples suivants décrivent la manière et le procédé de fabrication et d'utilisation de l'invention mais ne constituent en aucun cas une limitation à celle-ci.

Exemple 1

Les polyuréthane-polyurées suivantes sont préparées en faisant réagir les ingrédients dans les proportions des parties en poids données dans le Tableau I, comme composant A avec un composant B, dans une machine RIM de 2.000 HP Admiral capable de délivrer environ 113,4 kg/min de réactif (Admiral Equipment Corporation , Akron, Ohio, une division de The Upjohn Company, Kalamazoo, Michigan). Chaque composant est pompé jusqu'à la tête à haute pression par l'intermédiaire d'une tête de mesure via des pompes d'impact à haute pression (84 à 210 kg/cm²) de manière à être atomisé ensemble dans la tête et à être expulsé dans un moule . Des pompes de recirculation à basse pression (3,5 à 14 kg/cm²) remettent en circulation les composants vers les réservoirs contenant A et B entre les expulsions ou charges.

Le moule est en acier inoxydable et mesure 50,8 x 96,5 x 0,32 cm et est capable de recevoir une charge d'environ 1,81 kg. Le moule et les composants A et B sont maintenus aux températures notées dans le Tableau I.

Le produit de polymère est maintenu dans le moule pendant une certaine période et est soumis à un cycle de durcissement après avoir été démoulé . Les plaques résultantes sont ensuite soumises aux essais physiques indiqués dans le Tableau I.

Les plaques A,B et C sont suivant la présente invention tandis que la plaque D a été préparée suivant le brevet britannique n° 1.534.258. Les proportions en pour cent en poids de diamine aromatique/allongeur de diol sont respectivement de 10/90, 30/70 et 40/60 dans les plaques A,B et C, tandis que dans le cas de la plaque D, l'allongeur consiste en 100% de diamine aromatique. La plaque D avec un temps de gélification de 1,8 seconde montre que la formulation avec la diamine à 100% ne pourrait pas être utilisée pour remplir un moule avec une dimension de charge quelque peu plus grande qu'environ 5,44 kg (5,35 kg) , lorsque l'on utilise la capacité totale du dispositif de production RIM actuel (environ 181 kg), avant que la gélification ne commence à apparaître dans le moule. Pour faire face au temps de gélification plus rapide de la plaque D vis-à-vis des dispositifs de dimensions dépassant les 5,44 kg, avant que la gélification ne commence , il serait nécessaire d'obtenir une capacité de distribution au-delà de celle qui est généralement disponible dans les machines RIM.

Par contre, les formulations de A à C pourraient d'adapter à des dimensions de dispositif ou d'éléments maximales allant d'environ 14,96 kg à environ 9,07 kg sans qu'une gélification n'apparaisse avant que le moule ne soit rempli . En même temps ,

les propriétés des polymères de A à C sont, d'une manière générale , supérieures à celles de D, en particulier en ce qui concerne les valeurs de traction et de module à la flexion . Les plaques A à C ont de meilleures résistances au démoulage que la plaque D, qui se reflète par les temps de démoulage plus courts pour les échantillons A à C.

10

15

20

25

30

TABLEAU I

Plaque	A	B	C	D	
Ingrédients (parties en poids)					
Composants A :					
5	Polyisocyanate I ¹	77,95	77,96	77,8	55,8
Composants B :					
	SF 6503 ²	100	100	100	100
	DETDA ³	1,63	5,69	8,24	22,23
	Ethylène glucol	14,69	13,28	12,36	-
10	UL-28 ⁴	0,22	0,08	0,22	0,065
	Indice NCO/OH	1,04	1,05	1,05	1,03
	A/B, Temp. (°C)	34,5/54,5	34/55,5	34/55,5	-
	Temp. du moule (°C)	82	82	99	-
	Temps de gélification	5	4	3	1,8
15	(sec.)				
	Temps de démoulage (min.)	1	1	1	2
	Après durcissement,	65,5/60	121/30	121/60	121/60
	°C/min.				
	Densité gr./cc.	-	1,00	1,11	1,08
20	Dureté, Shore A/D	46D	50D	56D	50D
	Résistance à la traction,	210	231	294	203
	kg/cm ²				
	Allongement à la rupture,	230	220	260	370
	%				
25	Module de traction, 100%	-	175	182	98
	(kg/cm ²)				
	200%	-	231	245	136
	300%	-	-	-	185
	Déchirement à la matrice	-	95	116	95
	C ⁵ , kg/cm				
30	Fléchissement à la chaleur				
	(cm)				
	65,5°C	-	-	-	-
	121°C	0,0	-	-	-
	163°C	6,35	2,03	1,77	-

TABLEAU I (suite)

Plaque	A	B	C	D	
Module de flexion $7, \text{kg/cm}^2$					
5	-29°C	-	3902	5110	4382
	24°C	1122	1531	2271	1591
	70°C	-	914	1484	846
Essai au choc (Izod) 8 (joules/2,54 cm d'encoche)		8,1	8,8	10,5	-
<u>Renvois du Tableau I</u>					
10	1 Le polyisocyanate I est un méthylènebis (phénylisocyanate) contenant du carbodiimide liquide préparé sui- le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°3.384.653; équi- valent d'isocyanate = 144,4.				
15	2 Le SF 6.503 est un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triole d'un poids moléculaire de 6000, poids d'équiva- lents de OH = 2.100, délivré par Jefferson Chemical Co).				
	3 Le DETDA est un mélange (80/20 % en poids) respec- tivement de 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène et de 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène.				
20	4 Le UL-28 est une dialcoolate de diméthylétain de- livré par Witco Chemical Corporation, Park Avenue, New York, N.Y.				
	5 Le déchirement à la matrice C est réalisée suivant l'essai ASTM, méthode C273.				
25	6 Le fléchissement à la chaleur est déterminé suivant l'essai CTZZZO06AA de la Chevrolet Div. de General Motors Corporation, Flint, Michigan, et cela cor- respond au fléchissement de l'échantillon en centi- mètres lorsqu'il est exposé aux températures spéci- fiées pendant 60 minutes, à moins qu'une période de temps différente ne soit notée.				
30					

7 Le module de flexion est déterminé suivant la méthode d'essai ASTM D-790.

8 L'essai au choc (Izod) est déterminé suivant la méthode d'essai ASTM D-256-56.

5

Exemple 2

En utilisant le procédé et l'appareil décrits dans l'exemple 1 et les ingrédients dans les proportions en poids données dans le Tableau II, on prépare les polyuréthane-polyurées E, F et G suivant la présente invention et la polyuréthane-polyurée H, qui n'entre pas de le cadre de la présente invention.

10

Le polyol de poids moléculaire élevé utilisé dans E, F et G est un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triol renforcé par de l'acrylonitrile. On utilise un polyol similaire dans H mais d'un poids moléculaire légèrement inférieur.

15

Comme pour la formulation D de l'exemple 1, le temps de gélification pour H est beaucoup trop rapide pour permettre le remplissage de dispositifs ou d'éléments moulés relativement grands quelconques, tandis que E, F et G avec les temps de gélification inférieurs, ne sont pas limités. On constate d'une manière générale que les propriétés physiques de E, F et G sont supérieures à celles de H. Toutefois, les temps sont encore suffisamment rapides pour permettre le traitement avec les techniques de moulage RIM.

20

25

30

TABLEAU II

Plaque	E	F	G	H	
Ingrédients (parties en poids)					
5	Composant A :				
	Polyisocyanate I	77,3	77,3	77,2	43,15
	Composant B :				
	Niax® 38-23 ¹	100	100	100	-
	Niax® 31-23 ²	-	-	-	100
10	DETDA	1,63	5,69	8,24	22
	Ethylène glycol	14,69	13,28	12,36	-
	UL-28	0,08	0,15	0,08	0,15
	Indice NCO/OH	1,05	1,05	1,05	1,04
	Temp. A/B (°C)	33,5/54,5	33,5/54,5	33,5/54,5	-
15	Temp. du moule (°C)	82	82	99	-
	Temps de gélification (sec.)	5	4	3,5	1,8
	Temps de démoulage (min.)	1	1	1	-
20	Après cuisson, °C/min.	121/90	177/60	177/60	-
	Densité	1,072	1,121	1,118	1,07
	Dureté, Shore D	56D	62D	63D	56D
	Résistance à la traction kg/cm ²	252	325	350	254
25	Allongement à la rupture, %	230	210	210	310
	Module de traction, kg/cm ²				
	100 %	172	238	305	180
	200 %	224	329	329	217
30	300 %	-	-	-	249
	Déchirement à la matrice C, kg/cm	95	147	143	91
	Fléchissement à la chaleur, 163°C (cm)	1,77	1,77	1,27	0,76

TABLEAU II (suite)

Plaque		E	F	G	H
5	Module de flexion, kg/cm ²				
	-29°C	8235	7630	7101	5009
	24°C	2447	3471	3748	2874
	70°C	1346	1726	1462	1826
	Essai au choc (Izod) (joules/2,54 cm d'en- coche)	10,84	16,26	14,36	-

Renvois du Tableau II

- 1 Le Niax 38-23 est un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triol ayant une teneur en oxyde d'éthylène de 50% en poids et renforcé par 20% en poids de polyacrylonitrile; poids d'équivalents de OH = 2328.
- 15 2 Le Niax 31-23 est également un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triol avec 20% en poids de polyacrylonitrile de renforcement ; poids d'équivalents de OH = 2.400.
- 20 les Niax 38-23 et 31-23 sont tous deux délivrés par Union Carbide Corporation, 270 Park Avenue, New York, N.Y.

Exemple 3

En utilisant le procédé et l'appareil décrits dans l'exemple 1 et les ingrédients dans les proportions en poids indiquées dans le Tableau III, on prépare la polyuréthane-polyurée I suivant la présente invention, tandis que les polyuréthane-polyurées J à N sont préparées d'après le brevet britannique n°1.534.258. L'échantillon I contient la diamine et le diol à raison de respectivement 7,2 et 92,8% en poids du mélange d'allongeurs.

30 Les échantillons J à N utilisent l'allongeur de diamine à des teneurs différentes . Les trois échantillons J à L avec le même composant de polyol se révè-

lent tous inférieurs à l'échantillon I en ce qui concerne la dureté , les propriétés de module , et en ce qui concerne la résistance au déchirement et le temps de démoulage .

5 Les échantillons M et N , dans lesquels on a utilisé différents composants de polyol mais avec une teneur en diamine aromatique accrue , sont encore déficients en ce qui concerne les propriétés de module et les temps de démoulage.

10

15

20

25

30

TABLEAU III

Plaque	I	J	K	L	M	N
Ingrédients (parties en poids)						
Composant A :						
Polyisocyanate I	79,7	21,5	19,9	18,27	47,42	41,2
Composant B :						
W 112 ¹	100	-	-	-	-	-
SF 6503	-	100	100	100	-	-
S-1040 ²	-	-	-	-	100	-
V-7 ³	-	-	-	-	-	100
DETDA	1,16	9	8	7	20	20
Ethylène glycol	14,94	-	-	-	-	-
Dabco 33LV ⁴	3,0	-	-	-	-	-
UL-28	-	0,14	0,14	0,14	0,12	0,065
Indice NCO/OH	1,02	1,02	1,02	1,01	1,02	1,03
Temp. de moulage (°C)	71	60	65,5	71	69	71
Temp. A/B (°C)	34/48	35/45,5	35/45,5	36/49	38/51	35,5/48
Temps de gélification (sec.)	3	4	4	4,5	4	5
Temps de démoulage (min.)	0,5	1,5	1	1	1	1
Après durcissement °C/min.	121/60	121/60	121/60	121/60	121/60	121/60
Densité gr./cc.	1,135	1,041	1,032	1,04	1,149	-

TABLEAU III (suite)

Plaque	I	J	K	L	M	N
Dureté, Shore A/D	61D	71D	71A	58A	52D	52D
Résistance à la traction, kg/cm ²	294	304,5	91	73	367,5	182
Module de traction, kg/cm ²						
100 %	252	77	28	15,4	119	91
200 %	-	-	-	-	157,5	133
300 %	-	154	59	34	241,5	-
Déchirement à la matrice C, kg/cm	116	52	39	31	116	85
Module de flexion, kg/cm ²						
-29°C	-	-	-	-	5045	-
24°C	3816	-	-	-	1404	-
70°C	-	-	-	-	906	-

Renvois du Tableau III

- 1 Le W 112 est un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triol renforcé avec 20% en poids de polyacrylonitrile ; poids d'équivalents de OH = 2004, délivré par Union Carbide.
- 5 2 Le S-1040 est un copolymère à 50/50% en poids d'éthylène butylène adipate polyester diol de poids d'équivalents de OH = 1000 , délivré par Hooker Chem. Corp, Ruco Div., Hicksville, L.I..
- 10 3 Le V-7 est un polypropylèneoxy-polyéthylèneoxy triol d'un poids d'équivalents de OH = 1674, délivré par BASF Wyandotte Chem. Corp., Wyandotte, Michigan.
- 15 4 Le DABCO 33LV est une solution à 33% en poids de triéthylènediamine dissoute dans le dipropylène glycol, et est délivré par Air Products Corporation , Allentown, Penna.

Exemple 4

- En utilisant le procédé et l'appareil décrits dans l'exemple 1 et les ingrédients dans les proportions en poids données dans le Tableau IV, on prépare la polyuréthane-polyurée O suivant la présente invention, tandis que les polyuréthane-polyurées P à S sont préparées suivant le brevet britannique cité ci-dessus. L'échantillon O contient la diamine et le diol à raison de respectivement 44,2 à 55,8% en poids du mélange d'allongeurs.
- 20 Les échantillons O, P et R peuvent être plutôt comparés mutuellement , étant donné qu'ils utilisent tous les mêmes isocyanate , polyol , diamine et indice. L'échantillon O , ainsi qu'on l'a noté précédemment, contient le mélange diamine/glycol dans les proportions respectives de 44,2 et de 55,8% en poids; l'échantillon P
- 30 consiste en 100% de diamine, et l'échantillon R consiste en fait en un mélange diamine/diol de 50/50% en poids.

Toutes les propriétés pour l'échantillon O données dans le Tableau IV sont supérieures aux propriétés pour les échantillons P et R.

5 Une modification du composant de polyol dans l'échantillon Q n'améliore pas les propriétés du polymère par rapport à l'échantillon O. De la même façon, une modification apportée à un autre diisocyanate dans l'échantillon S, avec le mélange diamine/diol encore
10 aux proportions de 50/50% en poids, tout en menant à des propriétés améliorées par rapport aux échantillons P à R en ce qui concerne les propriétés de module et de déchirement, conduit à des propriétés encore généralement inférieures à celles de l'échantillon O.

15

20

25

30

TABLEAU IV

Plaque	O	P	Q	R	S
Ingrédients (parties en poids)					
Composant A :					
Polyisocyanate I	160,6	45,8	42,75	72,4	-
Polyisocyanate II ¹	-	-	-	-	91,1
Composant B :					
SF 6503	100	100	-	76,48	76,48
V-7	-	-	100	-	-
TLPMDA ²	23	50	43,5	11,72	11,72
Ethylène glycol	29	-	-	11,75	11,75
UL-28	0,15	0,15	0,65	0,034	0,035
Indice NCO/OH	1,04	1,04	1,04	1,05	1,04
Temp. de moulage (°C)	68	40	68	-	-
Temp. A/B (°C)	35,5/49	30,5/29,5	36/47	-	-
Temps de gélification (sec.)	4	5	3	3,5	4,0
Temps de démoulage (min.)	1	0,2	1	-	-
Après durcissement °C/min.	121/60	121/60	121/60	-	-
Densité, gr./cc.	-	-	-	1,08	1,09
Dureté Shore D	73D	58D	54D	62D	64D
Résistance à la traction, kg/cm ²	374	210	266	287	290

TABLEAU IV (suite)

Plaque	O	P	Q	R	S
Module de traction, kg/cm ²					
50 %	3710	-	112	-	-
100 %	-	143	122	206	215
200 %	-	199	154	287	-
Déchirement à la matrice C, kg/cm	110	103	114	107	121
Module de flexion, kg/cm ²					
-25°C	12410	-	-	6998	10702
24°C	6229	-	-	2370	1983
70°C	3523	-	-	1160	622
Fléchissement à la chaleur (cm) après 121°C/60 min.	0,0	0,0	0,0	0,5	1,8

Renvois de Tableau IV

- 1 Le polyisocyanate II est un prépolymère diisocyanate
liquide préparé à partir de 4,4' méthylènebis(phényl-
isocyanate) et d'un mélange d'une petite quantité
5 de dipropylène et de tripropylène glycol , équivalent
d'isocyanate = 180.
- 2 Le TlPMDA est une abréviation du produit chimique 3,3',
5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane.

Exemple 5

10 En utilisant le procédé et l'appareil décrits dans
l'exemple 1, ainsi que les ingrédients dans les propor-
tions en poids indiquées dans le Tableau V, on prépare
les polyuréthane-polyurées T à Z suivant la présente
invention. Les températures des composants et de moula-
15 ge de même que le temps de démoulage et le traitement
d'après durcissement sont tels que décrits dans les
exemples précédents.

On fait varier l'indice d'isocyanate/hydroxyle
des échantillons de 0,97 à 1,15 et les excellentes
20 propriétés physiques , en particulier la dureté, la
résistance au déchirement, les propriétés de module ,
ainsi que la résistance aux chocs sont maintenues sur
un large indice .

25

30

TABLEAU V

Plaque	T	U	V	W	X	Y	Z
Ingrédients (parties en poids)							
Composant A :							
Polyisocyanate I	119,6	123,3	127	130,7	133,2	138	142
Composant B :							
W-112	100	100	100	100	100	100	100
DETDA	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ethylène glycol	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25
Dilaurate de dibutylétain	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Indice NCO/OH	0,97	1,0	1,03	1,06	1,08	1,12	1,15
Temps de gélification (sec.)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Densité, gr./cc.	1,12	1,13	1,13	1,14	1,14	1,14	1,14
Dureté, Shore D	70	72	72	72	75	75	75
Traction, kg/cm ²	339	364	357	444	413	416	420
Allongement, %	90	80	100	160	170	160	100
Déchirement à la matrice C, kg/cm	171	164	178	171	166	171	191
Fléchissement à la chaleur, cm							
163°C, 30 min.	1,01	1,27	1,01	0,76	0,25	0,76	0,0

TABLEAU V (suite)

Plaque	T	U	V	W	X	Y	Z
Module de flexion, kg/cm ²							
-29°C	6094	8172	7163	7540	11090	9947	7303
24°C	4830	7392	6298	6577	8052	7116	6776
70°C	3174	3383	3266	3617	3287	4939	3966
Essai au choc (Izod) (joules/2,54 cm)	10,2	11,8	11,40	15	10,4	8,9	8,1

Exemple 6

En utilisant le procédé et l'appareil décrits dans l'exemple 1 et les ingrédients dans les proportions en poids données dans le Tableau VI, on prépare les polyuréthane-polyurées 1 et 2 suivant la présente invention. Les températures des composants et de moulage ainsi que le temps de démoulage et le traitement d'après durcissement sont tels que décrits dans les exemples précédents.

L'échantillon 1 utilise un mélange d'allongeurs formé le 1,4-butanediol et du DETA dans les proportions en poids respectivement de 60 et de 40%. L'échantillon 2, d'un autre côté, est formé respectivement de 69% et de 31% d'éthylène glycol et de DETDA.

Les excellentes résistances au déchirement, propriétés de module et dureté, même à l'indice NCO/OH élevé de 1,35, sont maintenues dans l'échantillon 1. L'utilisation du prépolymère d'isocyanate dans l'échantillon 2 conduit à un allongement et à des propriétés de module améliorés avec une certaine perte de la propriété de fléchissement à la chaleur.

25

30

TABLEAU VI

Plaque	1	2
Ingrédients (parties en poids)		
5	Composant A :	
	Polyisocyanate I	134,8
	Polyisocyanate II	-
	Composant B :	
	W-112	100
10	SF-6503	-
	DETDA	14,35
	1,4-butanediol	21,7
	Ethylène glycol	-
	Dilaurate de dibutylétain	0,10
15	UL-28	-
	Indice NCO/OH	1,35
	Temps de gélification (sec.)	2,5
	Densité, gr./cc.	1,12
	Dureté, Shore D	72
20	Traction, kg/cm ²	392
	Allongement, %	110
	Déchirement à la matrice C, kg/cm	175
	Fléchissement à la chaleur, cm	
	163°C/30 min.	2,28
25	Module de flexion, kg/cm ²	
	-29°C	8548
	24°C	5552
	70°C	2721
	Essai au choc (Izod)	
30	(joules/2,54 cm)	8,6

REVENDEICATIONS

1. Polymère de polyuréthane-polyurée élastomère préparé par la réaction catalysée d'un polyisocyanate organique , d'un polyol et d'un mélange d'allongeurs
- 5 comprenant une polyamine aromatique et un diol de faible poids moléculaire , ce polymère étant caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser dans la réaction , avec le-
- dit polyisocyanate organique :
- 10 A. Un polyol ayant une fonctionnalité d'hydroxyle primaire d'environ 2 à environ 4 et un poids moléculaire d'environ 1500 à environ 12000, et
- B. un mélange d'allongeurs comprenant :
- 15 (i) une diamine aromatique dans laquelle au moins une des positions ortho par rapport à chaque groupe d'amine de cette amine, est substituée par un groupe alkyle inférieur, et
- (ii) un diol de faible poids moléculaire , pour autant que la diamine aromatique constitue
- 20 environ 5 à environ 45% en poids du mélange d'allongeurs , le restant , c'est-à-dire environ 55 à environ 95% en poids, étant constitué par l'allongeur de diol , les proportions des équivalents du polyol (A) au mélange d'al-
- 25 longeurs (B) étant de l'ordre d'environ 1/4 à environ 1/50, le rapport des équivalents d'isocyanate aux équivalents d'hydrogène actif total du polyol , de la diamine aromatique, et du diol étant d'environ 0,85 à environ 1,35.
- 30 2. Elastomère suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique qui est essentiellement bifonctionnel.

3. Elastomère suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que toutes les positions ortho par rapport à chaque groupe d'amine de la diamine sont substituées par un groupe alkyle.

5 4. Elastomère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la diamine est choisie dans le groupe comprenant le 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène, le 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène et leurs mélanges.

10 5. Elastomère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la diamine est du 3,3', 5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane.

15 6. Elastomère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyisocyanate est un méthylènebis(phénylisocyanate) contenant du carbodiimide liquide ayant un poids d'équivalents d'isocyanate d'environ 130 à environ 180.

20 7. Elastomère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composant de polyol a une fonctionnalité d'hydroxyle primaire d'environ 2 à environ 3 et tombe dans une gamme de poids moléculaires d'environ 2000 à environ 8000.

8. Polyuréthane-polyurée élastomère, caractérisée en ce qu'elle est préparée par la réaction de :

25 A. Un méthylènebis(phénylisocyanate) contenant du carbodiimide ayant un poids d'équivalents d'isocyanate d'environ 130 à environ 180;

30 B. un polyol ayant une fonctionnalité d'hydroxyle primaire d'environ 2 et un poids moléculaire d'environ 2000 à environ 8000 ;

C. un mélange d'allongeurs comprenant :

(i) un mélange à 80/20% en poids de 1-méthyl-3,5-diéthyl-2,4-diaminobenzène et de 1-méthyl-

3,5-diéthyl-2,6-diaminobenzène , et

5 (ii) de l'éthylène glycol , pour autant que le mélange de diamines (i) constitue environ 5 à environ 45% en poids du mélange d'allongeurs , le restant , c'est-à-dire environ 55 à environ 95% en poids , étant constitué par l'éthylène glycol , et

10 D. Un catalyseur pour la réaction isocyanate-hydroxyle, les proportions des équivalents du polyol (B) au mélange d'allongeurs (C) étant de l'ordre d'environ 1/4 à environ 1/50, le rapport des équivalents d'isocyanate aux équivalents d'hydrogène actif total du polyol , du mélange de diamines , et de l'éthylène glycol étant d'environ 0,85 à environ 1,35.

15 9. Article moulé à partir d'une polyuréthane-polyurée élastomère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.