

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 15296**

---

⑤④ Composition élastomère contenant un agent de démoulage interne à base d'uréthane et/ou d'urée.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 9). C 08 K 5/16; B 29 C 7/00; C 10 M 7/30.

②② Date de dépôt..... 6 août 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 8 août 1980, n° P 30 30 014.2.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 12-2-1982.

---

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 se rapporte à une composition élastomère facile à démouler en raison de la présence d'un agent de démoulage interne à base d'uréthane et/ou d'urée.

Les élastomères sont des produits bien connus et possèdent des applications multiples, en particulier pour la fabrication de pièces moulées, en tant que matériaux résistants et élastiques. Le mélange utilisé peut être mis à la forme voulue par injection ou refoulement dans un outil, et durci par chauffage.

Pour éviter le collage de la pièce moulée durcie sur la paroi du moule, il est indispensable d'utiliser un agent de démoulage. Le mode opératoire le plus courant consiste à appliquer avec soin une pellicule mince de l'agent de démoulage dans l'outil avant l'introduction du mélange de caoutchouc. Habituellement, on utilise des cires, des savons ou des huiles. Ces agents de démoulage appelés "externes" donnent de bons résultats mais il faut les appliquer dans une opération séparée. Au cours de cette opération, l'outil manque à la production. Le dosage exact de l'agent de démoulage est souvent difficile car il est appliqué par pulvérisation ou enduction et dans le cas de moules de forme compliquée, par exemple de moules portant des gravures fines, il est difficile de parvenir à un revêtement complet.

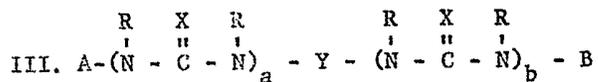
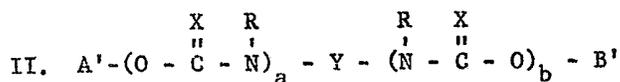
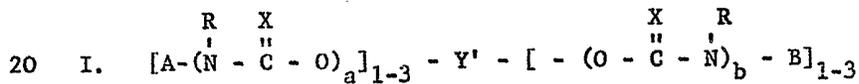
En raison des difficultés décrites ci-dessus, on a mis au point, par exemple pour la fabrication des pièces moulées en polyuréthane, des agents de démoulage "internes" qui consistent la plupart du temps en dérivés d'acides gras. Les dérivés d'acides gras sont ajoutés en quantité relativement forte à la composition de polyuréthane et contribuent à un démoulage correct de la pièce. Toutefois, dans une fabrication automatique de pièces moulées, l'utilité de ces agents de démoulage internes est limitée car, après plusieurs cycles de fabrication, on constate une souillure du moule nécessitant une interruption des opérations automatiques. En outre, le niveau de propriétés mécaniques des pièces moulées est affecté par les quantités relativement fortes d'agents de démoulage internes. De tels agents de démoulage internes pour polyuréthanes sont décrits par exemple dans les demandes de brevets de la République Fédérale d'Allemagne publiées sous n° DOS 2.307.589 et 2 319.648.

La demanderesse a recherché un agent de démoulage interne approprié à l'utilisation avec les mélanges élastomères et permettant une fabrication automatique de pièces moulées pendant de longues durées sans souillure de l'outil et sans amoindrissement du niveau des propriétés mécaniques des pièces moulées.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Ces buts et avantages ont été atteints dans un agent de démoulage interne qui présente une composition oligomère et, en tant que caractéristique, porte un groupement qui présente de l'affinité pour les groupes élastomères du macropolymère. De tels groupements présentant cette affinité consistent en les groupes uréthane et/ou urée ou respectivement thiourée ou thiouréthane.

L'invention a donc pour objet une composition élastomère facile à démouler constituée d'un élastomère macromoléculaire et d'un agent de démoulage interne, caractérisée en ce que l'agent de démoulage interne consiste en au moins un produit oligomère à base d'uréthane, d'urée ou leurs mélanges répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles A, A', B, B' et R représentent, indépendamment les uns des autres, des restes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> ou des restes d'esters aryliques substitués, les substituants des esters aryliques étant des atomes d'halogènes, des restes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> ou des restes aryliques en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, arylthio en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou arylalkyles en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>, A, B et R pouvant aussi être des atomes d'hydrogène, mais l'un au moins des restes A, B et R n'étant pas de l'hydrogène, et les restes X étant des atomes d'oxygène ou de soufre, les restes Y et Y', indépendamment les uns des autres, étant des restes alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, arylènes en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkylarylènes

en  $C_7-C_{30}$ , arylalkylènes 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 des restes de polyéthers, de polycarbonates ou de polybutadiènes de poids moléculaires de 400 à 4000, et a et b sont des entiers, avec la condition que la somme a + b est au moins égale à 1.

Les produits oligomères sont ajoutés au mélange élastomère macromoléculaire en quantité de 0,01 à 10,0 parties en poids pour 100 parties en poids. Pour la plupart des applications, une quantité de 0,1 à 2,0 a donné les meilleurs résultats.

Les matières premières élastomères peuvent consister en les élastomères du commerce, par exemple le caoutchouc naturel, les caoutchoucs de synthèse tels que le caoutchouc de styrène-butadiène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc de polysulfure, le caoutchouc de nitrile-butadiène, le polyéthylènechlorosulfoné, le caoutchouc de silicone, le caoutchouc fluoré, le caoutchouc d'éthylène/propylène, le caoutchouc EPDM, le caoutchouc ECO, le caoutchouc de polynorbornène, les caoutchoucs d'acrylates, le polyéthylène chloré, le caoutchouc de chlorobutyle, le caoutchouc de bromobutyle, le caoutchouc d'isoprène, le caoutchouc d'éthylène-acrylate, le caoutchouc de chloroprène, le caoutchouc d'éthylène-acétate de vinyle, le caoutchouc de polybutadiène, l'élastomère de polyéther-ester, le caoutchouc de phosphore-nitrile et le caoutchouc de fluorosilicone, avec les matières de charge, produits auxiliaires et systèmes réticulants usuels.

Aux composants individuels de la composition élastomère, avant laminage ou malaxage, on ajoute les produits oligomères en petites quantités. Les uréthanes ou urées oligomères sont préparés de manière connue en soi. Ce sont des produits de réaction d'isocyanates monofonctionnels avec des alcools et/ou des amines mono- ou poly-fonctionnels, ou des produits de réaction de diisocyanates avec des alcools et/ou des amines mono- ou polyfonctionnels. Ces produits oligomères peuvent également porter des groupes réactifs avec le système réticulant.

Les agents de démoulage internes selon l'invention doivent répondre aux formules générales données plus haut. On a obtenu des résultats particulièrement satisfaisants avec le distéaryluréthane.

Parmi les substances les plus appréciées, on citera par exemple les produits de réaction de mono-isocyanates tels que les mono-isocyanates contenant de 6 à 18 atomes de carbone, par exemple l'isocyanate de stéaryle et/ou l'isocyanate de palmitine, 5 le cas échéant à l'état de mélange avec des mono-alcools. Parmi les mono-alcools qui ont donné les meilleurs résultats, on citera en particulier les alcools en  $C_6-C_{18}$ , par exemple l'alcool stéarylique ou l'alcool palmitique. Les alcools contenant des doubles liaisons, par exemple l'alcool oléylique, les alcools contenant des groupes 10 époxyde comme le glycide et les alcools gras époxydés conviennent également.

Dans de nombreux cas une quantité de 0,5 à 1,0 partie en poids, pour 100 parties en poids du mélange élastomère, donne déjà d'excellents résultats.

15 Avec la composition élastomère selon l'invention on peut préparer aussi bien des pièces moulées de caoutchouc pur, faciles à démouler, par exemple des soufflets, des bagues, des cylindres, des capuchons, des joints, que des pièces de caoutchouc-métal faciles à démouler, par exemple des amortisseurs et des bagues d'étanchéité 20 d'arbres.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.  
Exemples.

25 Dans les exemples qui suivent, on décrit la préparation des uréthannes oligomères servant d'agents de démoulage internes. Les procédés de préparation décrits dans les exemples peuvent être utilisés pour les uréthannes, urées et thiouréthannes oligomères. Dans ces procédés, le mono- ou poly-isocyanate et le composé contenant l'hydro- 30 gène actif sont mélangés entre eux et chauffés à température élevée, de préférence à 130°C. Après une durée de réaction d'environ 30 minutes, le produit est coulé sur une plaque froide où il se solidifie. On broie, et on peut alors utiliser le produit de réaction tel quel.

TABLEAU

	Agent de démoulage (M)	Composant (OH/NH)	(NCO)	Point de fusion, °C
5	1	éthylèneglycol	stéaryl- isocyanate	99,5
	2	propane-diol-1,3	"	94
	3	butane-diol-1,4	"	103
	4	butane-diol-2,3	"	106
10	5	glycol néopentylique	"	59
	6	hexane-diol-1,6	"	117
	7	dodécane-diol-1,12	"	102
	8	diéthylène-glycol	"	93
	9	thioglycol	"	81
15	10	hexane-diol, butane-diol, 1:1	"	98
	11	éther de bis(hydroxyéthyle) d'hydro- quinone	"	171
	12	polycaprolactonediol (PM 500)	"	73
	13	polytétrahydrofurannediol (PM 650)	"	64
20	14	3 moles de triméthylolpropane + (1 mole d'isocyanate de stéaryle)	"	41
	15	2 moles de triméthylolpropane + (1 mole d'isocyanate de stéaryle)	"	51
25	16	triméthylolpropane éthoxylé vendu par la Société BASF sous le nom de VP 820-OH	"	-
	17	triméthylolpropane propoxylé vendu par la Société BASF sous le nom de (VP 830-OH)	"	-
30	18	polyéthylène-glycol PM 200	"	-

TABLEAU (suite 1)

Agent de démoulage (M)	Composant (OH/NH)	(NCO)	Point de fusion, °C
5	19 polyéther à groupes silicone vendu par la Société Dow Corning sous le nom de DC 1248	stéaryl- isocyanate	liquide
	20 polyéther à groupes silicone vendu par la Société Dow Corning sous le nom de DC 43667	"	liquide
10	21 polybutadiènediol vendu par la Société Metallgesellschaft sous le nom de Poly bd CS 15	"	liquide
	22 polybutadiènediol vendu par la Société Metallgesellschaft sous le nom de Poly bd R 45	"	liquide
15	23 2-éthylhexanol	"	63
	24 butanol-1	"	68
	25 hexanol-1	"	58
20	26 alcool stéarylique	"	75
	27 méthylbutène-3-ol	"	63
	28 hexyne-3-diol-2,5	"	81
	29 butène-2-diol-1,4	"	92
	30 butène-1-ol-3	"	80
25	31 2-éthylhexylamine	"	84
	32 hydroxypropylstéarylamine	"	94
	33 triméthylhexaméthylène-diamine	"	91
	34 diaminohexane	"	177

TABLEAU (suite 2)

	Agent de démoulage (M)	Composant (OH/NH)	(NCO)	Point de fusion, °C
5	35	alcool stéarylique	4,4'-diisocyanatodiphényl- méthane (MDI)	142
	36	alcool stéarylique	1,6-hexaméthylènediisocya- nate (HDI)	126
	37	alcool stéarylique	toluylènediisocyanate (TDI)	97
10	38	polyéther vendu par la Société BASF sous le nom de Lupranol 1004	stéarylisocyanate	-
	39	hydrazine	"	200
15	40	alcool oléylique	"	52
	41	alcool gras vendu par la Société Henkel sous le nom de Eutanol G	"	58
20	42	alcool stéarylique	prépolymère de MDI+dipro- pylèneglycol (D'dur PF, pro- duit commercial de la deman- deresse)	140
	43	alcool stéarylique	MDI à groupes carbodiimide (D'dur CD, produit commercial de la demanderesse)	144
25	44	éthylènediamine	stéarylisocyanate	152
	45	glycide	"	56

Le mélange élastomère à la composition selon l'inven-  
tion, qui contient un agent de démoulage interne, est transformé en  
30 plaque-éprouvette par les techniques usuelles de moulage par compres-  
sion.

Exemple 1

	caoutchouc nitrile (à 33 % de ACN)	100 parties en poids
	oxyde de zinc	5 "
35	acide stéarique	0,5 "
	noir de carbone	40 "
	poly-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine	1 "
	peroxyde de dicumyle	2 "

Exemple 2

40 Comme dans l'exemple 1, avec une partie en poids de  
l'additif n° 26 du tableau ci-dessus.

Exemple 3

	copolymère ternaire éthylène-propylène	100 parties en poids
	oxyde de zinc	5 "
	noir de carbone	40 "
5	poly-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine	0,5 "
	peroxyde de dicumyle	3,0 "

Exemple 4

Comme dans l'exemple 3, avec 1 partie en poids de l'additif n°26.

Exemple 5

10	copolymère hexafluoropropylène-fluorure de vinylidène avec système réticulant intégré	100 parties en poids
	magnésie	3 "
	noir de carbone	30 "
	hydroxyde de calcium	6 "

15 Exemple 6

Comme dans l'exemple 5, avec 1 partie en poids de l'additif n°26.

Après 6 mois de stockage on ne constate pas de différence dans l'aspect des pièces moulées.

On a soumis les compositions élastomères des exemples 1 à 6 à des essais au cours desquels on les a transformées en bagues par la technique de compression. Pour l'appréciation de l'effet de démoulage, on a déterminé le nombre de cycles de démoulage. Un agent de démoulage est considéré comme optimal lorsque le mélange peut être soumis à des démoulages pratiquement illimités.

25	<u>Mélanges élastomère de l'exemple n°</u>	<u>Nombre de cycles</u>	<u>nettoyage de l'outil au bout de</u>
	1	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 4 cycles	au bout de 200 cycles
30	2	interruption à 1000 cycles	outil propre après 1000 cycles
	3	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 4 cycles	au bout de 200 cycles
35	4	interruption à 1000 cycles	outil propre au bout de 1000 cycles
	5	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 3 cycles	
40	6	interruption à 50 cycles	

On a contrôlé l'effet de démoulage avec d'autres élastomères.

Exemple 7

	caoutchouc naturel	100 parties en poids
	oxyde de zinc	5 "
	acide stéarique	2 "
5	N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (IPPD)	1 "
	noir de carbone	50 "
	plastifiant aromatique	10 "
	soufre	2,5 "
	N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide (CBS)	0,8 "

10 Exemple 8

Comme dans l'exemple 7 mais avec 1 partie en poids de l'additif n° 26.

Exemple 9

	caoutchouc de polyacrylate	100 parties en poids
15	acide stéarique	1 "
	noir de carbone	50 "
	stéarate de sodium	2,5 "
	stéarate de potassium	1,0 "
	soufre	0,3 "

20 Exemple 10

Comme exemple 9, avec 1 partie en poids de l'additif n° 26.

Exemple 11

	caoutchouc de polychloroprène	100 parties en poids
	acide stéarique	1 "
25	magnésie	4 "
	noir de carbone	30 "
	noir de carbone	30 "
	sébaçate de dioctyle	10 "
30	agent de protection contre le vieillissement phényl-β-naphtylamine (PBN)	1 "
	agent de protection contre le vieillissement	"
	N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (IPPD)	1 "
	oxyde de zinc	5 "
	Ethylènethiourée	0,8 "
35	Disulfure de tétraméthylthiurame	1,0 "

Exemple 12

Comme exemple 11 mais avec 1 partie en poids de l'additif n° 26.

Exemple 13

	caoutchouc de styrène-butadiène	100 parties en poids
5	oxyde de zinc	5 "
	acide stéarique	2 "
	N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (IPPD)	1 "
	noir de carbone N-375	40 "
	plastifiant aromatique	10 "
10	soufre	1,8 "
	N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide (CBS)	1,0 "
	Disulfure de tétraméthylthiurame	0,2 "

Exemple 14

Comme exemple 13 mais avec 1 partie en poids de l'additif n° 26.

15 Avec les compositions des exemples 7 à 14, on a préparé des pièces moulées et on a déterminé le nombre de cycles de démoulage possible.

	<u>Mélange élastomère de l'exemple n°</u>	<u>Nombre de cycles</u>	<u>Type de la pièce moulée</u>
20	7	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 3 cycles	pièce de caoutchouc-métal
	8	interruption au bout de 50 cycles	pièce de caoutchouc-métal
25	9	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 4 cycles	bague d'étanchéité d'arbre
	10	interruption au bout de 50 cycles	bague d'étanchéité d'arbre
30	11	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 2 cycles	soufflet
	12	interruption au bout de 50 cycles	soufflet
35	13	agent de démoulage extérieur nécessaire au bout de 4 cycles	pièce moulée en caoutchouc
	14	interruption au bout de 50 cycles	pièce moulée en caoutchouc

Les agents de démoulage internes sont incorporés dans la composition élastomère macromoléculaire par un moyen quelconque. Un mode opératoire particulièrement satisfaisant consiste à dissoudre ou disperser les agents de démoulage internes dans les composés de départ de la préparation des compositions élastomères macromoléculaires. Si on ne le souhaite pas ou si cela n'est pas possible, on peut les incorporer lors du travail thermoplastique de la composition élastomère, pendant l'opération de plastification. Dans de nombreux cas, une quantité de 0,5 à 2,0 parties en poids, pour 100 parties en poids des polymères élastomères macromoléculaires, donne déjà d'excellents résultats.

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

1. Composition élastomère facile à démouler constituée d'un élastomère macromoléculaire et d'un agent de démoulage interne, caractérisée en ce que l'agent de démoulage interne consiste en au moins un produit oligomère à base d'uréthane, d'urée ou leurs mélanges
- 5 répondant à l'une des formules suivantes :
- I. 
$$[A - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{O}]_a - \text{Y}' - [ - (\text{O} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}})_b - \text{B}]_{1-3}$$
- II. 
$$A' - (\text{O} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}})_a - \text{Y} - (\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \text{O})_b - \text{B}'$$
- III. 
$$A - (\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}})_a - \text{Y} - (\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}} - \overset{\text{X}}{\overset{||}{\text{C}}} - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}})_b - \text{B}$$
- 10 dans lesquelles A, A', B, B' et R représentent, indépendamment les uns des autres, des restes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> ou des restes d'esters aryliques substitués, les substituants des esters aryliques étant des atomes d'halogènes, des restes alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> ou des restes aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, arylthio en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> ou arylalkyles en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>, A, B et R pouvant aussi être des atomes d'hydrogène, mais
- 15 l'un au moins des restes A, B et R n'étant pas de l'hydrogène, et les restes X étant des atomes d'oxygène ou de soufre, les restes Y et Y', indépendamment les uns des autres, étant des restes alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>, arylènes en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alkylarylènes en C<sub>7</sub> - C<sub>30</sub>, arylalkylènes en C<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>,
- 20  $-(\text{CH}_2)_{1-4}\text{O}-(\text{CH}_2)_{1-4}$  et  $-(\text{CH}_2)_{1-4}\text{S}-(\text{CH}_2)_{1-4}$ , ou des restes de polyéthers, de polycarbonates ou de polybutadiènes de poids moléculaires de 400 à 4000, et a et b sont des entiers, avec la condition que la somme a + b est au moins égale à 1.
- 25 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les produits oligomères à base d'uréthane et/ou d'urée sont présents en quantité de 0,01 à 10,00 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange élastomère macromoléculaire.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en
- 30 ce que les produits oligomères à base d'uréthane et/ou d'urée sont

présents en quantité de 0,1 à 1,5 partie en poids pour 100 parties en poids du mélange élastomère macromoléculaire.

4. 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.
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 que le produit oligomère à base d'uréthane est le produit de réaction de 2 moles d'alcool stéarylique et de 1 mole de diisocyanate de toluylène.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications  
15 1 à 3, caractérisée en ce que le produit oligomère à base d'uréthane est le produit de réaction de 1 mole de triméthylolpropane avec 1 mole de stéarylisocyanate.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications  
20 est le produit de réaction de 1 mole de triméthylolpropane avec 2 moles de stéarylisocyanate.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit oligomère à base d'uréthane est le produit de réaction de 1 mole de polybutadiénol (de fonction-  
25 nalité 2,3) avec 2,3 moles de stéarylisocyanate.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit oligomère à base d'uréthane est le produit de réaction de 1 mole de glycide avec 1 mole de stéaryl-  
isocyanate.