

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 11689

⑤4

Production de polyols polymères.

⑤1

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

②2

Date de dépôt..... 2 juillet 1982.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée : Grande-Bretagne, 4 juillet 1981, n° 81.20726.

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 7-1-1983.

⑦1

Déposant : THE UNIVERSITY OF MANCHESTER INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, résidant en Grande-Bretagne et Société dite : NIPPON PAINT COMPANY, LTD., résidant au Japon.

⑦2

Invention de : Robert Frederick Thomas Stepto, Richard Heywood Still et Yoji Hirasawa.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Cabine* Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet la fabrication de polyols polymères.

Les polyols polymères sont des produits qui peuvent être obtenus par la réaction habituellement catalysée entre un composé initiateur polyol
5 (par exemple le pentaérythritol) et un composé époxyde, c'est-à-dire un composé renfermant un noyau à trois éléments constitué de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène (par exemple l'oxyde de propylène). La réaction se déroule généralement par élimination de protons à partir du polyol suivie par une attaque nucléophile sur le noyau époxyde for-
10 mant une liaison entre le polyol et les résidus de composé époxyde et un nouveau groupement nucléophile (dérivé de l'oxygène de l'époxyde) sur le résidu de composé époxyde. Chaque groupe hydroxyle du polyol peut réagir avec une molécule époxyde, et ensuite le prolongement de chaîne peut intervenir par réaction du groupement nucléophile généré
15 sur le résidu époxyde avec un autre composé époxyde libre.

L'expression "polyols polymères" est généralement utilisée pour définir des produits dans lesquels un ou plus d'un résidu d'oxyde cyclique sont ajoutés au composé initiateur, bien que, quand seulement un ou deux groupes de ce type sont ajoutés, les produits sont peut-être plus
20 correctement décrits en tant que adducts. Dans un but de simplicité, toutefois, l'expression "polyols polymères" est utilisée ici pour désigner un produit quelconque obtenu par réaction d'un initiateur avec une ou plus d'une molécules d'un époxyde.

Les polyols polymères peuvent réagir avec des composés di-
25 isocyanates ou de fonctionnalité plus élevée pour obtenir des polyuréthanes. Les propriétés des polyuréthanes dépendent, au moins dans une certaine mesure, de la nature du matériau polyol polymère de départ. Un polyol polymère présentant une fonctionnalité d'au moins 3 permet d'obtenir un réseau de polyuréthane réticulé. Les polyols polymères
30 de fonctionnalité inférieure, par exemple due à l'insaturation des extrémités de chaîne, peuvent produire des polyuréthanes qui peuvent présenter des propriétés insatisfaisantes du fait de la structure de réseau déficiente obtenue. Il est également préférable que les polyols polymères présentent un poids moléculaire élevé, puisqu'on a établi que les
35 groupes hydroxyles des polyols de poids moléculaire inférieur présentent une réactivité inégale vis à vis des groupes isocyanates, ceci étant dû, par exemple, à l'encombrement stérique. Ceci conduit également à des

insuffisances de la structure réticulée lorsque des groupes hydroxyles n'ayant pas réagi réagissent avec des groupes isocyanates libres sur la même molécule de polyuréthane en croissance pour former des cycles.

Les polyols polymères peuvent être également utilisés pour produire des polyesters et les mêmes considérations que celles spécifiées ci-dessus sont à prendre en compte.

Les synthèses antérieures pour fabriquer des polyols polymères présentent un certain nombre d'inconvénients, particulièrement lorsque l'initiateur polyol présente une fonctionnalité de 4 ou plus. Ces difficultés sont dues partiellement au fait que des polyols de fonctionnalité élevée de ce type sont généralement des solides à point de fusion élevé (le point de fusion du pentaérythritol est voisin de 260° C) et les conditions de réaction nécessitées par les synthèses antérieures n'ont pas conduit à la formation efficace de polyol polymère.

Par exemple, le brevet britannique n° 891.776 décrit un procédé dans lequel une solution ou une dispersion, généralement aqueuse, d'un initiateur polyol de fonctionnalité élevée (par exemple le pentaérythritol, le sorbitol) réagit avec l'époxyde (par exemple l'oxyde de propylène) en présence d'un catalyseur (par exemple l'hydroxyde de potassium). La quantité de catalyseur utilisé est, de façon significative, inférieure à 1 % par mole pour une mole de matériau polyol de départ. Dans ce procédé et d'autres utilisant des solvants, des produits secondaires se forment par réaction du solvant avec l'époxyde. Le procédé du brevet n° 891.776 est mis en oeuvre dans des conditions telles que le produit formé entre le composé époxyde et l'initiateur polyol est un liquide, et que les produits secondaires et le solvant sont éliminés par distillation. Dans ces conditions, le polyol polymère présente un poids moléculaire comparativement bas, par exemple celui formé entre le pentaérythritol et l'oxyde de propylène présente un poids moléculaire moyen d'environ 220-235. Après élimination des produits secondaires et du solvant par distillation, une autre réaction du polyol polymère liquide avec l'époxyde est nécessaire pour accroître le poids moléculaire. On a maintenant découvert que la réaction conduisant à un polyol polymère susmentionné entre le pentaérythritol et l'oxyde de propylène, de poids moléculaire d'environ 220-235, fournit un polyol polymère de poids moléculaire d'environ 410 en un stade ultérieur.

Il est évident que plus on met en oeuvre de stades pour obtenir un poids moléculaire particulier, plus élevé sera le prix de revient du

produit final.

Un but de l'invention est d'éliminer ou d'atténuer les inconvénients spécifiés ci-dessus.

La présente invention a pour objet de fournir une méthode de
5 production d'un polyol polymère, selon laquelle on fait réagir un composé polyhydroxy (comme défini ci-dessus) avec un époxyde (comme défini ci-dessus) en présence d'un catalyseur à base d'hydroxyde de métal alcalin utilisé en une quantité d'au moins 10 % par mole basé sur la
quantité molaire du composé polyhydroxy.

10 L'expression "composé polyhydroxy" telle qu'utilisée ici se rapporte à des composés renfermant 3 ou plus de 3 groupes hydroxyles. L'expression "composé époxyde" se rapporte à des composés qui renferment un noyau à trois éléments, constitué de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène.

15 La méthode selon l'invention permet la synthèse en un stade de composés polyhydroxy de polyols polymères présentant des poids moléculaires, que l'on obtenait auparavant uniquement par une synthèse en deux stades (par exemple selon le brevet précité). Le produit de la synthèse en un stade peut avoir sa chaîne prolongée par réaction avec un autre
20 composé époxyde, comme décrit plus en détail ci-dessous, pour obtenir des polyols polymères présentant des poids moléculaires beaucoup plus élevés que ceux que l'on pouvait atteindre auparavant. Plus particulièrement dans le procédé en un stade, il existe une faible incidence de formation de produit secondaire et les polyols polymères formés
25 sont de basse insaturation et de fonctionnalité élevée. Ces résultats sont inattendus si l'on se réfère à la concentration élevée de catalyseur utilisé (supérieure à 10 % par mole pour une mole de composé polyhydroxy). Pour des niveaux aussi élevés de catalyseur, on pourrait s'attendre à ce que l'hydroxyde de métal alcalin soit à l'origine de
30 réactions non désirées entre les molécules d'époxyde, provoquant ainsi la formation d'oligomère, aussi bien que des réactions non désirées entre l'époxyde et le solvant ou le milieu dispersant (lorsqu'on en utilise). En outre, on pourrait s'attendre à ce qu'il se produise une perte de la fonctionnalité des polyols polymères pour des concentrations
35 aussi élevées de catalyseur.

On n'a pas mis en oeuvre d'étude mécanique pour expliquer le développement inattendu de la réaction selon l'invention, mais on pense que le catalyseur réagit de préférence avec le polyol, empêchant ainsi

pratiquement l'attaque du catalyseur sur la molécule époxyde et évitant la formation de produits secondaires. Le composé nucléophile dérivé du polyol peut ensuite effectuer une attaque sur le cycle époxyde de façon connue.

- 5 L'invention peut s'appliquer particulièrement à la production de polyols polymères à partir de composés polyhydroxy présentant 4 ou plus de 4 groupes hydroxy. De tels composés polyhydroxy sont, comme spécifié ci-dessus, des solides présentant généralement des points de fusion élevés, qu'il est difficile de transformer de façon efficace en
- 10 polyols polymères dans les synthèses antérieures. Comme exemples de composés polyhydroxy de ce type utilisables selon l'invention, on peut citer les triols, les tétrols, les pentols, les hexols et les polyols de fonctionnalité élevée. Les polyols peuvent, par exemple, être des sucres monosaccharides, disaccharides ou trisaccharides. L'invention
- 15 s'applique plus précisément lorsque le composé polyhydroxy et le pentaérythritol (un tétrol), le D-sorbitol (un hexol), ou le sucrose (un disaccharide).

- Un certain nombre d'époxydes peuvent être utilisés. Les plus appropriés sont toutefois les oxydes d'alcoylène, par exemple l'oxyde
- 20 d'éthylène ou l'oxyde de propylène. L'oxyde de propylène convient le mieux, du fait qu'il est liquide et facile à manipuler à la température ambiante. Des mélanges d'époxydes peuvent être également utilisés.

- La concentration de catalyseur sera de préférence de 10-20 % par mole pour une mole de composé polyhydroxy, bien que l'utilisation
- 25 de concentrations plus élevées de catalyseur n'est pas exclue. L'hydroxyde de potassium est particulièrement préféré comme catalyseur.

La réaction sera avantageusement mise en oeuvre dans un milieu solvant ou dispersant, par exemple l'eau.

- La synthèse selon l'invention est de préférence mise en oeuvre
- 30 à température élevée pour obtenir des temps de réaction plus courts. Toutefois, on a découvert que des températures supérieures à 100° C accroissent de façon significative la teneur d'insaturation, ce qui se traduit par une réduction de la fonctionnalité. Il s'est avéré qu'une température réactionnelle d'environ 90-95° C est optimale pour permettre
- 35 des temps de réaction raisonnables sans insaturation élevée. Pour certaines applications, toutefois, une insaturation élevée peut être tolérable, auquel cas des températures réactionnelles supérieures à 100° C

peuvent être mises en oeuvre. Les réactions sont, de préférence, réalisées dans un autoclave à la température appropriée et sous une pression convenable, par exemple jusqu'à 13,80 bars et, avantageusement, jusqu'à 2,07 bars (ces deux pressions étant données en valeurs absolues). Un processus approprié consiste à élever la température de l'autoclave (renfermant les réactifs) jusqu'à une température convenable et ensuite de laisser l'autoclave se refroidir. En variante, l'autoclave peut être maintenu à la température réactionnelle pendant une période de temps désirée.

- 10 Les polyols polymères obtenus par réaction du composé initiateur polyhydroxy et du composé époxyde sont généralement des huiles. Ces produits peuvent, comme mentionné ci-dessus, réagir avec un autre composé époxyde (qui peut être le même ou un époxyde différent de celui utilisé dans le premier stade) pour accroître le poids moléculaire de façon
- 15 significative par prolongement de chaîne. Cette réaction de prolongement de chaîne peut être réalisée en présence d'un solvant (qui peut être le composé époxyde s'il est liquide) en utilisant un catalyseur à base d'hydroxyde de métal alcalin. Toutefois la présence d'eau est indésirable pour la réaction de prolongement de chaîne, et lorsque de
- 20 l'eau est présente dans le produit dont la chaîne peut être prolongée, elle doit être éliminée initialement, par exemple par distillation. La quantité de catalyseur utilisé dans le stade de prolongement de chaîne sera d'au moins 10 % par mole pour une mole de polyol polymère. Avantageusement, la quantité de catalyseur est de 10-80 % sur la même base.
- 25 De meilleurs résultats sont obtenus lorsque le catalyseur est à l'état finement divisé, de préférence avec une dimension des particules inférieure à 0,3 mm, avantageusement inférieure à 0,1 mm.

- Les polyols polymères obtenus par la méthode de l'invention (soit par un procédé en un stade ou par prolongement de chaîne de produits à partir d'un tel procédé) présente une conservation élevée de la fonctionnalité, par rapport à la fonctionnalité du composé initiateur polyhydroxy. En d'autres termes, le polyol polymère a une fonctionnalité se rapprochant de celle du composé initiateur polyhydroxy. Ceci peut-être démontré par des études de gélification. Cette fonctionnalité
- 35 élevée des produits, conjointement avec la plage de poids moléculaires dans laquelle ils peuvent être produits, rend les produits appropriés pour produire une plage de polyuréthanes qui auront une densité élevée au point de jonction.

On peut envisager que les polymères trouveront une application particulière dans les formules ou recettes utilisées dans les processus de moulage par injection et réaction (MIR) et de moulage renforcé par injection et réaction (MRIR), dans lesquels un polyuréthane est formé et fabriquer in situ dans un moule par injection dans ce dernier d'un polyol polymère ou de polyols, de réactifs à base d'isocyanate et d'additifs appropriés (par exemple des catalyseurs et des charges). Dans de tels procédés MIR et MRIR, on peut utiliser un polyol produit par la méthode de l'invention seul, en combinaison avec d'autres polyols produits de cette manière ou avec d'autres polyols convenables.

Des polyuréthanes préparés à partir de polyols polymères seront également utilisables pour des peintures ou des revêtements.

L'invention est illustrée en référence aux exemples non limitatifs suivants. Pour commodité, les exemples sont divisés en deux sections. La Section 1 illustre la production en un stade de polyols polymères par la méthode de l'invention et fournit une comparaison de cette méthode avec une synthèse similaire de l'art antérieur. La Section 2 illustre le prolongement de chaîne des polyols polymères produits en Section 1.

SECTION 1

La méthode générale suivante est utilisée pour chacun des exemples 1.1-1.4 et les exemples comparatifs C1-C4, des détails des quantités de réactifs spécifiques étant donnés dans des exemples particuliers. Une suspension/solution est préparée à partir du polyol spécifié, de l'oxyde de propylène, de l'hydroxyde de potassium et de l'eau. La quantité de catalyseur est approximativement de 20 % par mole pour une mole de matériau polyol de départ, et la quantité d'eau est d'environ la moitié du poids du polyol.

La suspension est introduite dans un autoclave, que l'on ferme hermétiquement par la suite et que l'on met sous pression à 2,07 bars au moyen d'azote gazeux. L'autoclave est ensuite chauffé à 95° C pendant une période de 30 minutes, après quoi on le laisse se refroidir à la température ambiante, excepté si la température est maintenue à 95° C pour les périodes de temps spécifiées avant que l'autoclave ne soit laissé refroidir. Le mélange réactionnel est agité pendant tout le temps du chauffage et du refroidissement.

Les produits réactionnels sont d'abord purifiés dans un évaporateur rotatif à pellicule pendant cinq heures à une température de 100° C

sous une pression de 5 mm Hg. le catalyseur et le polyol réactif non désirés sont ensuite éliminés par dissolution du produit dans l'oxyde de propylène suivi d'une filtration. L'oxyde de propylène en excès est ensuite éliminé par un évaporateur pelliculaire rotatif.

- 5 Dans les exemples, les poids moléculaires sont des poids moléculaires moyens.

Exemple 1.1

	Pentaérythritol	340 g (2,5 mole)
	Oxyde de propylène	320 ml
10	Hydroxyde de potassium	28 g (0,5 mole)
	Eau	170 ml
	Produit : Pentaérythritol oxypropylé (I)	
	Poids moléculaire	420 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
15	Insaturation	0,17 mole % C=C (mole HO) ⁻¹ (par la méthode de Wij)
	L'analyse G.P.C. et les études de gélification indiquent l'absence d'oxydes polymères linéaires.	

20 Exemple 1.2

	Pentaérythritol	340 g (2,5 mole)
	Oxyde de propylène	320 ml
	Hydroxyde de potassium	28 g (0,5 mole)
	Eau	170 ml
25	Produit : Pentaérythritol oxypropylé (II)	
	Poids moléculaire	516 g mole ⁻¹ (par détermination chimique de groupes hydroxyles)
30	Insaturation	0,01 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

Les différences dans les produits des exemples 1.1 et 1.2 sont provoquées par de faibles variations dans le processus de purification décrit (quantité d'oxyde de propylène et temps de contact de l'oxyde de propylène avec les produits dans l'autoclave).

- 35 Dans l'exemple 1.1, le volume d'oxyde de propylène utilisé pour la purification est approximativement le même que celui du mélange de produit obtenu à partir du premier traitement dans l'évaporateur pelliculaire rotatif et le temps de contact est d'environ 1 heure. Dans le

processus de purification de l'exemple 1.2, un excès volumique de 30 % d'oxyde de propylène et un temps de contact d'environ 12 heures ont été mis en oeuvre.

Exemple 1.3.

5	Sorbitol	182 g (1 moles)
	Oxyde de propylène	264 ml
	Hydroxyde de potassium	11,2 g (0,2 moles)
	Eau	78 ml
	Produit : Sorbitol oxypropylé (I)	
10	Poids moléculaire	439 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
	Insaturation	0,01 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

15 Exemple 1.4

	Sucrose	266 g (0,777 mole)
	Oxyde de propylène	176 ml
	Hydroxyde de potassium	8,7 g (0,155 mole)
	Eau	67 ml
20	Temps de réaction à 95° C	2 heures
	Produit : Sucrose oxypropylé (I)	
	Poids moléculaire	529 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
25	Insaturation	0,01 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij).

Exemple comparatif C1

	Pentaérythritol	340 g (2,5 moles)
	Oxyde de propylène	320 ml
30	Hydroxyde de potassium	3 g (0,05 mole)
	Eau 170	170 ml

Comme on peut le voir ci-dessus, la quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) est de 2 % par mole pour une mole de matériau polyol de départ, si on le compare avec les 20 % utilisés dans les Exemples.

35	Produit : Pentaérythritol oxypropylé.	
	Poids moléculaire	265 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
	Insaturation	0,087 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

Une comparaison entre l'Exemple 1.1 et l'Exemple comparatif C1 montre clairement que l'utilisation de quantités élevées de catalyseur (20 % par mole) donne des produits présentant de façon significative des poids moléculaires plus élevés que lorsqu'on utilise des quantités de catalyseur plus faibles.

Exemples Comparatifs C2-C4

L'Exemple comparatif C1 est répété, sauf que l'autoclave est maintenu à 95° C pendant des périodes de temps variables pour voir si une période de réaction accrue se traduira par un accroissement du poids moléculaire de produit. Les résultats sont représentés au Tableau I. Voir ci-après.

Un accroissement du temps de réaction ne se traduit pas par un accroissement du poids moléculaire, ce qui démontre à nouveau l'avantage de l'utilisation de quantités de catalyseur élevées.

15 Section 2

Les produits des Exemples 1.1 - 1.4 sont soumis à une prolongation de chaîne au moyen d'oxyde de propylène. La réaction est réalisée dans un premier stade en dissolvant le produit approprié des Exemples 1.1-1.4 et à partir duquel l'eau et les produits volatils de poids moléculaire inférieur ont été éliminés, dans au moins son propre poids d'oxyde de propylène et en utilisant une quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) d'au moins 20 % par mole pour une mole de réactif polyol polymère. Les produits issus de ce premier stade peuvent être mis à réagir dans au moins un second stade subséquent avec un autre oxyde de propylène pour obtenir encore un accroissement du poids moléculaire. Le premier stade et le stade subséquent de réaction de prolongement de chaîne peuvent être mis en oeuvre à la température ambiante sous pression atmosphérique, ou plus judicieusement dans un autoclave sous température et pression accrues. Les produits seront purifiés comme décrit dans la Section 1. Des détails spécifiques de réaction seront donnés dans chaque Exemple.

Prolongement de chaîne de polymères de Pentaérythritol oxypropylé.

Exemple 2.1

35	Pentaérythritol oxypropylé (I)	100 g (0,24 mole)
	Oxyde de propylène	200 ml
	Hydroxyde de potassium	2,7 g (0,048 mole)
	Catalyseur en rapport molaire : Pentaérythritol oxypropylé (I)	20 %
	Détails de réaction : température ambiante, pression atmosphérique	4 jours

Produit : Pentaérythritol oxypropylé (III)

	Poids moléculaire	567 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
5	Insaturation	0,13 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

L'analyse G.P.C. et les études de gélification indiquent l'absence d'oxydes polymères linéaires.

Exemple 2.2

10	Pentaérythritol oxypropylé (III)	112 g (0,198 mole)
	Oxyde de propylène	587 ml
	Hydroxyde de potassium	4,4 g (0,079 mole)
	Pentaérythritol oxypropylé (III)	40 %
15	Détails de réaction : Autoclave chauffé à 95° C pendant 30 minutes, maintenu à 95° C pendant 3 heures et ensuite laissé refroidir. Pression 2,07 bars.	

Produit : Pentaérythritol oxypropylé

	Poids moléculaire	1920 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
20	Insaturation	1,20 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

L'analyse G.P.C. et les études de gélification indiquent l'absence d'oxydes polymères linéaires.

25 Exemple 2.3.

	Pentaérythritol oxypropylé (II)	59 g (0,114 mole)
	Oxyde de propylène	645 ml
	Hydroxyde de potassium	5,0 g (0,089 mole)
	Catalyseur en rapport molaire : Pentaérythritol oxypropylé (II)	
30		80 %
	Détails de réaction : comme dans l'Exemple 2.2, sauf que la température de l'autoclave est maintenue pendant 2,5 heures.	

Produit : Pentaérythritol oxypropylé

	Poids moléculaire	3560 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
35	Insaturation	5,27 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

Exemples 2.4-2.6

Du pentaérythritol oxypropylé II est mis à réagir avec de l'oxyde de propylène et de l'hydroxyde de potassium dans un autoclave pour une série de réactions réalisées sous essentiellement les mêmes conditions, 5 mais pendant des temps de réaction différents et ensuite purifiés comme précédemment pour déterminer l'effet du temps de réaction sur le poids moléculaire. Les conditions utilisées, ainsi que les résultats obtenus, sont représentés dans le Tableau II ci-après. Dans un but d'explication, les réactifs sont chauffés dans l'autoclave pendant une période d'environ 10 30 minutes pour atteindre la température désirée. Le temps de réaction est le temps pour lequel l'autoclave est maintenu à la température de réaction avant refroidissement.

Les viscosités du Tableau II, qui renferment celle du produit de l'Exemple 1.2 pour comparaison et celle de l'Exemple 2.3, sont obtenues au moyen d'un viscosimètre à cône et plaque. La signification des 15 résultats de viscosité est discutée ci-dessous.

Prolongement de chaîne des Polymères de Sorbitol oxypropyléExemple 2.7

	Sorbitol oxypropylé (I)	300 g (0,68 mole)
20	Oxyde de propylène	450 ml
	Hydroxyde de potassium	8,4 g (0,15 mole)
	Catalyseur en rapport molaire : Sorbitol oxypropylé (I)	22 %
	Détails de réaction : Température ambiante, pression atmosphérique,	
25	5 jours.	
	Produit : Sorbitol oxypropylé (II)	
	Poids moléculaire	901 g mole ⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)
30	Insaturation	0,06 mole % C=C (mole OH) ⁻¹ (par la méthode de Wij)

Exemple 2.8

	Sorbitol oxypropylé (II)	100 g (0,11 mole)
	Oxyde de propylène	300 ml
35	Hydroxyde de potassium	1,4 g (0,025 mole)
	Catalyseur en rapport molaire : Sorbitol oxypropylé (II)	22 %
	Détails de réaction : Autoclave 80° C, 2,07 bars, 14 heures.	

Produit : Sorbitol oxypropylé

Poids moléculaire

2462 g mole⁻¹ (par détermination chimique de groupes hydroxyles)

5

Insaturation

0,53 mole % C=C (mole OH)⁻¹
(par la méthode de Wij)

Les viscosités des produits des Exemples 1.3, 2.7 et 2.8 sont mesurées en utilisant un viscosimètre à plaque et cône, et les résultats, discutés plus amplement ci-dessous, sont indiqués dans le Tableau III

10 ci-après.

Prolongement de chaîne de Polymères de Sucrose oxypropylé

Exemple 2.9

Sucrose oxypropylé (I)

300 g (0,57 mole)

Oxyde de propylène

300 ml

15

Hydroxyde de potassium

6,0 g (0,11 mole)

Catalyseur en rapport molaire : Sucrose oxypropylé (I)

20 %

Détails de réaction : température ambiante, pression atmosphérique, 40 jours.

20 Produit : Sucrose oxypropylé (II)

Poids moléculaire

1326 g mole⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)

Insaturation

0,05 mole % C=C (mole OH)⁻¹
(par la méthode de Wij)

25

Exemple 2.10

Sucrose oxypropylé (II)

200 g (0,15 mole)

Oxyde de propylène

300 ml

Hydroxyde de potassium

4,8 g (0,085 mole)

30

Catalyseur en rapport molaire : Sucrose oxypropylé (II)

56 %

Détails de réaction : Autoclave 85° C, 2,07 bars, 2 heures.

Produit : Sucrose oxypropylé

Poids moléculaire

2228 g mole⁻¹ (par détermination chimique des groupes hydroxyles)

35

Insaturation

0,12 mole % C=C (mole OH)⁻¹
(par la méthode de Wij)

Les viscosités des produits des Exemples 2.9 et 2.10 sont déterminées par un viscosimètre à cône et plaque et sont indiquées dans le Tableau IV ci-après.

Une considération des résultats des Exemples illustre le progrès
5 significatif de l'invention. Comme indiqué en Section 1, la méthode inventive fournit dans un seul stade des polyols polymères présentant des poids moléculaires pratiquement plus élevés que ceux obtenus par une synthèse classique en un stade en utilisant des quantités plus faibles de catalyseur. En fait, les méthodes décrites dans la Section 1 per-
10 mettent d'obtenir des poids moléculaires qui nécessiteraient habituellement une synthèse en deux stades par des méthodes classiques.

Les produits obtenus dans la Section 1 peuvent être utilisés pour obtenir un échantillon de polymères de poids moléculaire supérieur soit par

- 15 a) une série de stades réactionnels, comme exemplifié par les paires d'Exemples 2.1 et 2.2, ou 2.7 et 2.8, ou 2.9 et 2.10; soit
b) en accroissant le temps réactionnel du second stade à une température donnée, comme exemplifié dans les Exemples 2.3-2.6.

Les polyols polymères ainsi obtenus ont généralement une insaturation faible, ce qui indique une conservation élevée de la fonctionnalité, c'est-à-dire qu'un polyol polymère produit à partir du pentaérythritol aura une fonctionnalité voisine de 4. Ceci peut être démontré par des études de gélification sur le polyol polymère.

Une caractéristique intéressante des produits est illustrée par
25 les résultats de viscosité indiqués dans les tableaux (II)-(IV). Le tableau (II) montre que la viscosité des polymères de pentaérythritol oxypropylé décroît en fonction de l'accroissement du poids moléculaire vers une valeur, au-dessus de laquelle la viscosité s'accroît. Les tableaux (III) et (IV) présentent une baisse similaire de la viscosité avec un
30 poids moléculaire accru pour des produits basés sur le sorbitol et le sucrose. On suppose que l'accroissement du poids moléculaire de ces polymères de sucrose et de sorbitol conduira à une viscosité minimale comme pour les produits à base de pentaérythritol. Pour autant que l'on sache, cet effet n'a pas été observé dans les polyols polymères produits
35 par les méthodes classiques.

L'invention permet d'obtenir un échantillonnage de polyols polymères de fonctionnalité élevée, qui sont grandement appropriés pour produire un échantillonnage de polyuréthanes par des méthodes connues.

Le comportement de la viscosité spécifié ci-dessus est significatif du fait que les polyols polymères de poids moléculaire élevé nécessaires pour obtenir certains polyuréthanes, peuvent, du fait de leur viscosité inférieure, être traités facilement tout en continuant de conserver les

5 bénéfices de leur poids moléculaire élevé dans le polyuréthane fini.

Tableau I

Exemple Comparatif	Temps de réaction à 95° C/h	P.M	Insaturation/ mole % C=C/mole OH
C2	1,0	265	0,14
C3	1,5	264	0,11
C4	3,0	266	0,13

Tableau III

Produit de l'Exemple N°	P.M	Viscosité cp
1.3	439	7018
2.7	901	1720
2.8	2.462	377

TABLEAU IV

Produit de l'exemple n°	P.M.	Viscosité cp
2,9	1326	10834
2,10	2228	727

TABLEAU II

Exemple N°	Teneur en Mole %/ mole de polyol	Temp. de réaction °C	Temps de réaction	Poids moléculaire	mole 1% C=C/mole OH	Viscosité cp
1.2	-	-	-	516		1224
2.4	80	95	0 h.	922	0,11	380
2.5	"	95	1,0 h.	1259	0,33	307
2.3	"	90-95	2,5 h.	3560	5,27	401
2.6	"	85-90	7,0 h.	5600	12,76	574

REVENDEICATIONS

1. Une méthode de production d'un polyol polymère, caractérisée par le fait que l'on fait réagir un composé polyhydroxy comportant au moins trois groupes hydroxyles avec un époxyde renfermant un noyau à trois éléments, constitué de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'hydroxyde de métal alcalin, utilisé en une quantité d'au moins 10% par mole basée sur la quantité molaire de composé polyhydroxy.
2. Une méthode selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la quantité d'hydroxyde de métal alcalin utilisé est de 10 à 20% par mole basée sur la quantité molaire de composé polyhydroxy.
3. Une méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'hydroxyde de métal alcalin est l'hydroxyde de potassium.
4. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le composé polyhydroxy présente une fonctionnalité d'au moins 4.
5. Une méthode selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le composé polyhydroxy est choisi dans le groupe constitué par les tétrols, les pentols, les hexols et les sucres monossacharides, disaccharides et trisaccharides.
6. Une méthode selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le composé polyhydroxy est le pentaérythritol.
7. Une méthode selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le composé polyhydroxy est le D-sorbitol.
8. Une méthode selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le composé polyhydroxy est le sucrose.
9. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'époxyde est l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.
10. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la réaction est mise en oeuvre à une température inférieure à 100°C.
11. Une méthode selon la revendication 10, caractérisée par le fait que la réaction est mise en oeuvre à une température maximale de 90-95°C.
12. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la réaction est mise en oeuvre sous pression.

13. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que l'on opère dans un solvant ou dans un milieu dispersant.

14. Une méthode selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le milieu est de l'eau.

15. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un second stade dans lequel on prolonge la chaîne du produit de réaction polyol polymère en faisant réagir ce dernier avec un époxyde (comme défini ci-dessus) en présence d'un catalyseur d'hydroxyde de métal alcalin utilisé dans une quantité d'au moins 10 % par mole, basée sur la quantité molaire du produit de réaction polyol polymère.

16. Une méthode selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le second stade est mis en oeuvre sous des conditions pratiquement anhydres.

17. Une méthode selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que le catalyseur à base hydroxyde de métal alcalin est utilisé dans le second stade en une quantité de 10-80 % par mole, basée sur la quantité molaire dudit produit de réaction polymère.

18. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le catalyseur est finement divisé.

19. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que la température dans le second stade ne dépasse pas 100° C.

20. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que la réaction dans le second stade est mise en oeuvre à une température maximale de 90-95° C.

21. Une méthode selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisée par le fait que la réaction au second stade est mise en oeuvre sous pression.