

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/082712 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01) C08G 18/40 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/076790

(22) Date de dépôt international :

5 décembre 2014 (05.12.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1362130 5 décembre 2013 (05.12.2013) FR

(71) Déposant : MERYLITHE [FR/FR]; Zone d'activité Savoie Hexapole, Rue Sommeiller, F-73420 Mery (FR).

(72) Inventeurs : TRENTESAUX, Hervé; 5 rue au Maire, F-75003 Paris (FR). RAMBAHINIARISON, Laure; 959 route du Relais, F-73370 Le Bourget Du Lac (FR). BUF-FARD, Rémi; 187 chemin du Colombier, F-73190 Saint Jeoire Priure (FR). PASCAULT, Jean-Pierre; 40 rue Chateau-Gaillard, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : REGIMBEAU; Regimbeau, 139 rue Vendôme, F-69477 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING PREPOLYMERS WITH AN ISOCYANATE TERMINATION FOR PRODUCING POLYURETHANES

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE PREPOLYMERES A TERMINAISON ISOCYANATE POUR LA PREPARATION DE POLYURETHANES

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing a polyurethane prepolymer with an isocyanate termination, having a low content of free diisocyanates. The invention also relates to a method for producing polyurethanes, polyurethane urea or thermoplastic polyurethane granules.

(57) Abrégé : Un procédé de préparation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur en diisocyanates libres faible ainsi qu'un procédé de préparation de polyuréthanes, polyuréthane urée ou de granulés de polyuréthane thermoplastique sont décrits.



WO 2015/082712 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE PREPOLYMERES A TERMINAISON ISOCYANATE POUR LA PREPARATION DE POLYURETHANES

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne la préparation de prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres. Ces prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate sont utiles pour préparer des polyuréthanes, polyuréthanes urée ou granulés de polyuréthane thermoplastique.

10

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

Les polyuréthanes comptent parmi les matériaux commerciaux les plus polyvalents. Thermodurcissables ou thermoplastiques, les polyuréthanes sont utilisés dans un grand nombre d'industries. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour former des mousses souples particulièrement utilisées en ameublement et dans l'industrie automobile ou des mousses rigides utilisées en tant qu'isolants dans le bâtiment ou l'électroménager. Les polyuréthanes entrent également dans la composition de nombreuses colles, laques, vernis, peintures etc.

15

De nombreuses méthodes de préparation des polyuréthanes ont été développées. Ainsi, les polyuréthanes peuvent être préparés en une seule étape par mélange des différents constituants du polymère, généralement en absence de solvant. Ils peuvent également être préparés à partir de prépolymères à terminaison isocyanate formés par réaction entre un isocyanate, typiquement employé en large excès, et un polyol. Dans cette dernière méthode, la réaction du prépolymère avec un allongeur de chaîne et/ou agent réticulant conduit à la formation du polyuréthane. Les prépolymères de polyuréthane classiquement préparés contiennent généralement une proportion significative d'isocyanate n'ayant pas réagi, appelé ici « isocyanate libre ».

20

25

Les isocyanates sont des composés toxiques. A fortes concentrations, ils peuvent être irritants pour la peau et les muqueuses. Une exposition continue à de faibles concentrations peut, quant à elle, être à l'origine d'une sensibilisation provoquant des allergies cutanées ou respiratoires. Certains isocyanates s'avèrent même être cancérigènes. Leur pénétration dans l'organisme se fait principalement par voie respiratoire sous forme vapeur ou aérosol. Le diisocyanate de toluène (TDI), le diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et le p-phényl diisocyanate (PPDI) s'avèrent tout particulièrement nocifs en raison de leur grande volatilité.

30

Depuis l'entrée en vigueur du règlement européen REACH, certaines substances ou groupes de substances chimiques sont soumises à des restrictions de mise sur le marché et d'utilisation pour certains usages. En particulier, depuis décembre 2010, la commercialisation de produits contenant plus de 0.1% de MDI ou de TDI libre est strictement réglementée.

- 5 Par ailleurs, outre les problèmes de santé qu'ils peuvent engendrer, les isocyanates libres présents dans les prépolymères à terminaison isocyanate peuvent altérer les propriétés des polyuréthanes formés à partir de ces prépolymères. En effet, les isocyanates libres peuvent réagir avec les allongeurs de chaîne créant des segments rigides isolés à l'origine de problèmes de séparation de phase.
- 10 Pour pallier à ces inconvénients et réduire les risques pour la santé, des efforts ont été entrepris pour réduire les teneurs en isocyanate libre dans les prépolymères à terminaison isocyanate. Les isocyanates libres sont généralement éliminés par distillation sous vide, entraînant des surcoûts de production non négligeables.
- Un besoin existe donc pour la mise à disposition d'un procédé permettant d'obtenir des
- 15 prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur en diisocyanate libre faible (inférieure ou égale à 0.1%) à moindre coût.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

- 20 La présente invention porte sur un procédé de préparation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres par rapport à la masse totale du prépolymère et présentant un indice NCO allant de 2 à 6, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) faire réagir à une température allant de 20 à 70°C sous dégazage:
- 25 i. des monomères diisocyanates choisis parmi les diisocyanates présentant deux fonctions NCO ayant une différence de réactivité supérieure à 6, ladite différence de réactivité résultant de la dissymétrie des monomères et/ou d'un effet de substitution ;
- ii. des polyols de fonctionnalité 2 ayant une masse molaire allant de 150 à 3000
- 30 g/mol ;
- les monomères diisocyanates et les polyols étant en quantité telle que le rapport «nombre de fonctions NCO »/ « nombre de fonctions OH » varie de 1.4 à 2 ;

b) dégazer et stabiliser le milieu réactionnel obtenu à l'étape a) à une température allant de 50°C à 110°C ;

c) récupérer ledit prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenu selon le procédé précédent pour la préparation de polyuréthanes par coulée basse pression ou haute pression, ou encore au moyen d'une machine d'injection de liquides.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenu selon le procédé précédent pour la préparation de granulés thermoplastiques, en particulier au moyen d'une extrudeuse avec coupe en tête sous eau puis injection sous presse.

La présente invention porte sur un procédé de préparation d'un polyuréthane, polyuréthane urée ou de granulés de polyuréthane thermoplastique (PTU), comprenant les étapes suivantes :

iv) préparer un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres par rapport à la masse totale du prépolymère et présentant un indice NCO allant de 2 à 6 selon le procédé précédent ;

v) faire réagir le prépolymère obtenu à l'étape iv) avec des polyols ou/et polyamines, lesdits polyols et polyamines ayant une masse molaire moyenne allant de 50 à 4000 g/mol et une fonctionnalité moyenne égale ou supérieure à 2 ;

vi) récupérer ledit polyuréthane, polyuréthane urée ou les granulés de TPU.

DEFINITIONS

Dans le cadre de la présente invention, sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages en masse.

Selon la présente invention, les termes « dégazage » ou « dégazer » concernent toutes techniques connues de l'homme du métier pour éliminer les gaz renfermés dans l'enceinte où le procédé de préparation d'un prépolymère de polyuréthane selon la présente invention est réalisé. Par exemple une simple pompe peut être branchée pour évacuer le gaz de l'enceinte et ainsi baisser la pression gazeuse de celle-ci. De manière avantageuse, la pression de l'enceinte est proche de 0,5 atmosphère ($\pm 0,1$ atmosphère), plus avantageusement proche de

0.25 atmosphère ($\pm 0,1$ atmosphère), plus avantageusement encore proche de 0.1 atmosphère ($\pm 0,1$ atmosphère), et en particulier de 0 atmosphère.

Le rapport « nombre de fonctions NCO » / « nombre de fonctions OH » selon la présente invention peut être déterminé théoriquement sur la base de la structure et la quantité des diisocyanates et des polyols impliqués. Alternativement, toute technique de dosage permettant de déterminer le nombre de l'un et l'autre des fonctions NCO et OH est applicable.

Par le terme « stabilisation » ou « stabiliser » par exemple dans l'expression « stabiliser le milieu réactionnel obtenu à l'étape a) à une température allant de 50°C à 110°C », il est considéré que la température est fixée à une valeur pendant un temps déterminé, ce qui en est d'ailleurs la définition généralement admise de ce terme. De manière avantageuse, cette valeur de température peut néanmoins présenter de faibles variations de l'ordre de $\pm 10^\circ\text{C}$, voir $\pm 5^\circ\text{C}$. Les valeurs de température stabilisées peuvent être comprises entre 60 et 100°C, entre 70 et 90°C, entre 75 et 85°C, préférentiellement 80°C. Le temps déterminé dans le cadre de la présente invention peut varier de quelques minutes (par exemple 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes ou 45 minutes) à quelques heures (donc à partir d'une heure, voire 2 heures, 3 heures, 5 heures, 10 heures ou encore 15 heures). Ce temps est fonction de l'effet technique mis en évidence dans la présente demande de brevet, qui est de limiter la teneur d'isocyanates libres. Ce temps est également fonction du rendement voulu, c'est-à-dire le rendement optimum de la réaction. L'homme du métier adaptera donc cette valeur de temps à l'effet technique désiré.

L'expression « masse molaire » dans le cadre de la présente invention concerne la masse molaire moyenne en masse (ou encore dite « en poids ») selon la définition générale que l'homme du métier peut en faire :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Toute technique connue dans l'art pour déterminer cette masse molaire moyenne est applicable à la présente invention, par exemple par la diffusion dynamique de la lumière, l'ultracentrifugation, la spectrométrie de masse (e.g. MALDI-TOF), ou par toute technique de chromatographie applicable telle que d'exclusion (dite encore « exclusion stérique ») ou sur gel perméable.

La viscosité, comme l'homme du métier le sait bien, traduit, en bref, la résistance d'un fluide à l'écoulement. La viscosité peut être mesurée par toute technique connue de l'homme du métier à la température choisie. Par exemple, dans le cadre de la présente invention, il est possible

d'utiliser un viscosimètre de type brookfield à la température choisie. De manière avantageuse, la viscosité du prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate est inférieure à 6000 mPa.s à une température comprise entre 85°C et 105°C, préférentiellement 95°C.

5 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Les inventeurs ont mis en évidence que des prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres par rapport à la masse totale du prépolymère et présentant un indice NCO allant de 2 à 6 pouvaient être préparés par un procédé comprenant les étapes suivantes :

a) faire réagir à une température variant de 20 à 70°C sous dégazage:

i. des monomères diisocyanates choisis parmi les diisocyanates présentant deux fonctions NCO ayant une différence de réactivité supérieure à 6, la différence de réactivité résultant de la dissymétrie des monomères et/ou d'un effet de substitution ;

ii. des polyols de fonctionnalité 2 ayant une masse molaire allant de 150 à 3000 g/mol ;

les monomères diisocyanates et les polyols étant en quantité telle que le rapport « nombre de fonctions NCO »/ « nombre de fonctions OH » varie de 1.4 à 2 ;

b) dégazer et stabiliser le milieu réactionnel obtenu à l'étape a) à une température allant de 50°C à 110°C ;

c) récupérer ledit prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate.

De manière avantageuse, le procédé mis au point par les inventeurs ne comprend pas d'étape de distillation. Ainsi, le prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate est récupéré directement après mise en œuvre des étapes a) et b).

L'indice NCO des prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate est un indice mesuré. Il peut être déterminé par dosage selon la norme NF T52 132.

L'indice NCO des prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate varie de 2 à 6. Plus particulièrement, l'indice NCO des prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate peut varier de 2.2 à 5.3.

La teneur en monomères diisocyanates libres dans les prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate peut être déterminée par chromatographie en phase gazeuse selon la norme NF EN ISO 10283.

- 5 Les monomères diisocyanates sont choisis parmi les diisocyanates présentant deux groupements NCO ayant une différence de réactivité supérieure à 6, la différence de réactivité résultant de la dissymétrie des monomères et/ou d'un effet de substitution. Cette différence de réactivité est donnée dans la littérature scientifique (Pascault et al, « Thermosetting Polymers » Ed. M. Dekker, 2002, Chap. 2 page 18 : « La réactivité des diisocyanates est bien documentée
- 10 dans la littérature. Pour les diisocyanates symétriques tels que le diphénylméthane-4,4'-diisocyanate (MDI) ou para-phénylène-4,4'-diisocyanate (PPDI), les deux groupes NCO ont la même réactivité initialement. Mais comme le groupement NCO lui-même présente un effet d'activation sur la réactivité isocyanate, le fait qu'un groupe NCO a réagi, introduit un effet de substitution qui diminue généralement la réactivité du deuxième groupe NCO.
- 15 Cet effet est plus prononcée dans PPDI que dans MDI; le rapport des constantes de vitesse pour la réaction avec un alcool aliphatique est $k_1 / k_2 = 9$ et $k_1 / k_2 = 2$, respectivement (à température ambiante).

Les diisocyanates asymétriques tels que le 2,4-TDI sont plus complexes car la réactivité initiale des deux groupes isocyanate n'est pas équivalent et l'effet de substitution ce qui amplifie la

20 différence. Le 4-NCO est d'environ 10 à 20 fois plus réactif que le 2-NCO, mais le rapport de réactivité dépend aussi de la température (voir chapitre 5). Cette différence explique aussi pourquoi le dimère de TDI peut être préparé quantitativement (Eq. 2.28) »).

Par conséquent, il est clair que le terme "réactivité" employé dans la présente invention correspond à la vitesse de réaction d'un groupement NCO avec un groupement OH et la

25 « différence de réactivité » est le ratio des vitesses des réactions entre le premier groupement NCO et le second groupement NCO qui réagissent avec un polyol.

Réaction du premier groupement NCO : $V_1 = k_1[\text{NCO}_1][\text{OH}]$

Réaction du second groupement NCO : $V_2 = k_2[\text{NCO}_2][\text{OH}]$

et $V_1/V_2 = k_1/k_2$.

- 30 De préférence, la différence de réactivité est supérieure à 8.

Lorsque la différence de réactivité résulte d'un effet de substitution, les monomères de diisocyanates peuvent être des molécules symétriques présentant deux groupes NCO de même réactivité. Lorsque l'un de ces groupes NCO réagit, un effet de substitution se produit qui généralement diminue la réactivité du second groupe NCO.

5 Les monomères diisocyanates peuvent être aliphatiques, aromatiques ou cycloaliphatiques. De préférence, les monomères diisocyanates sont aromatiques. Plus particulièrement, les monomères diisocyanates peuvent être sélectionnés dans le groupe comprenant le toluène-2,4-diisocyanate (2,4 TDI), le 1,4-phénylène diisocyanate (PPDI) et leur mélange.

10 Les polyols utilisés dans le procédé de préparation des prépolymères présentent une fonctionnalité 2 et ont une masse molaire allant de 150 à 3000 g/mol, de préférence allant de 250 à 3000 g/mol ou de 250 à 2000 g/mol. La fonctionnalité du polyol désigne le nombre de groupes hydroxyles par molécule. De tels polyols sont bien connus de l'homme du métier.

15 Les polyols peuvent être choisis dans le groupe comprenant les polyesters, les polyéthers, les polycarbonates, les polyoléfines et leurs mélanges.

Plus particulièrement, les polyols peuvent être sélectionnés dans le groupe comprenant les polymères de 1-2 propylène glycol, de 1-3 propylène glycol, d'éthylène glycol, de butylène glycol, les polycaprolactones, les polytétraméthylène glycols, les polyoléfines de type polybutadiène et polybutadiène hydrogénés, les polyols dérivés d'acide gras et d'huiles
20 végétales, telles que les huiles dérivées de colza, ricin, soja, et leurs mélanges.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, les monomères diisocyanates et polyols sont choisis parmi les combinaisons suivantes :

- 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polycaprolactones ;
- 25 - 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polyéthers ;
- 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polyoléfines d'origine végétale.

Les monomères diisocyanates et les polyols sont en quantité telle que le rapport « nombre de fonctions NCO »/ « nombre de fonctions OH » varie de 1.4 à 2, de préférence de 1.45 à 1.65.

La réaction entre les monomères diisocyanates et les polyols selon l'étape a) du procédé de la présente invention est typiquement réalisée en absence de catalyseur et/ou sous vide. L'étape a) est réalisée à une température allant de 20 à 70°C, voire de 20°C à 60°C.

5 La viscosité du produit de la réaction entre les monomères diisocyanates et les polyols est contrôlée par la température, le ratio NCO/OH et les masses molaires des polyols. L'homme du métier saura adapter ces paramètres de manière à ce que la viscosité du produit obtenu à l'étape a) ne dépasse pas 6000 mPa.s à la température choisie.

La stabilisation du produit résultant de l'étape a) est réalisée à une température allant de 50°C à 10
10 110°C, de préférence de 65°C à 100°C. La stabilisation est de préférence réalisée sous vide.

Généralement, les étapes a) et b) (combinées) sont réalisées sous agitation pendant au moins 15 heures.

Les prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenus par le procédé de la présente invention peuvent être utilisés pour préparer des polyuréthanes ou polyuréthanes urée. Ils peuvent également être utilisés pour préparer des granulés de TPU. Les polyuréthanes ou polyuréthanes urée peuvent être préparés par coulée basse pression ou haute pression ou au moyen d'une machine d'injection de liquides. Les granulés TPU peuvent être préparés au moyen d'une extrudeuse, en particulier d'une extrudeuse avec coupe en tête sous eau puis
20 injection sous presse.

Ainsi, la présente invention porte également sur un procédé de préparation d'un polyuréthane, polyuréthane urée ou de granulés de TPU comprenant les étapes suivantes :

iv) préparer un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une
25 teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres et présentant un indice NCO allant de 2 à 6 selon le procédé décrit précédemment ;

v) faire réagir le prépolymère obtenu à l'étape iv) avec des polyols ou/et polyamines de masse molaire moyenne allant de 50 à 4000 g/mol, et de fonctionnalité moyenne égale ou supérieure à 2 ;

30 vi) récupérer ledit polyuréthane, polyuréthane urée ou les granulés de TPU.

Les polyols ou amines de fonctionnalité moyenne égale à 2 sont généralement désignés par le terme « allongeurs de chaîne ». Les allongeurs de chaîne peuvent être aliphatiques ou aromatiques.

Des exemples d'allongeurs de chaîne incluent des diols, comme par exemple l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,3-propanediol, l'hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther, l'isosorbide et ses isomères ou encore les polyéthers, les polycaprolactones, les polyesters, les polycarbonates, les polyoléfines et les polyols dérivés d'acides gras ou d'huiles végétales tels que décrits ci-dessus et leurs mélanges.

Des exemples d'allongeurs de chaîne incluent des diamines, comme par exemple la 6-Méthyl-2,4-bis(méthylthio)phénylène-1,3-diamine, la 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine, la 4,4-Methylene bis(3-Chloro-2,6-diethylaniline) et leurs mélanges.

Les polyols ou amines de fonctionnalité moyenne supérieure à 2 sont généralement désignés par le terme « agents réticulants ». Des exemples d'agent réticulant incluent le glycérol, le sorbitol, le triméthylolpropane et l'huile de ricin.

Les polyols ou/et polyamines utiles dans l'étape v) du procédé ont une masse molaire moyenne allant de 50 à 4000 g/mol, de préférence allant de 50 à 500 g/mol et encore plus préférentiellement allant de 50 à 250 g/mol.

Des monoalcools et/ou monoamines jouant le rôle de limitateur de chaîne peuvent en outre être ajoutés aux polyols ou/et polyamines de l'étape v). Des exemples de limiteurs de chaîne incluent la 1-(2-aminoéthyl)-2-imidazolidinone ou UDETA (Reverlink®FA d'Arkéma) et la 2-morpholino ethylamine.

Les polyurétales obtenus par le procédé décrit ci-dessus sont dépourvus de segments rigides isolés. L'absence de segments rigides isolés rend possible l'utilisation des limiteurs de chaîne monofonctionnel qui sont capables de créer des liaisons supramoléculaires.

Dans certains modes de réalisation, le prépolymère est obtenu par réaction entre le 1,4-phénylène diisocyanate et un polycaprolactone, et l'allongeur de chaîne est l'hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther ou le 1,4-butanediol.

Dans d'autres modes de réalisation, le prépolymère est obtenu par réaction entre le 1,4-phénylène diisocyanate et un polyéther, et l'allongeur de chaîne est le 1,4-butanediol.

Les composants nécessaires à l'étape iv) et v) peuvent être introduits dans une extrudeuse, telle qu'une extrudeuse baxis, pour préparer des granulés de polyuréthane thermoplastique (TPU).

La présente invention concerne également un procédé de préparation de granulés de polyuréthane thermoplastique comprenant le mélange d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenu selon le procédé décrit ci-dessus avec un allongeur de chaîne de fonctionnalité 2 dans une extrudeuse couplée à un granulateur sous eau.

Les élastomères polyuréthanes et les TPU obtenus par le procédé de la présente invention présentent des propriétés au moins équivalentes, si ce n'est supérieures aux polyuréthanes préparés à partir de prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate dont la préparation comprend une étape de distillation. En particulier, les polyuréthanes possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques :

- Résistance aux solvants, aux fluides et à l'hydrolyse ;
- Résistance à l'abrasion, aux déchirures et aux coupures ;
- Déformation rémanente à la compression (DRC), Résilience ;
- Excellente tenue U.V et aux hautes températures ;
- Excellente propriétés d'isotropie ;
- Propriétés barrières et acoustiques.

EXEMPLES

Préparation des prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate

Tableau 1 : Les prépolymères de polyuréthane à terminaison isocyanate suivants ont été préparés :

Formulation Parts en poids	Prépolymère 1	Prépolymère 2	Prépolymère 3	Prépolymère 4	Prépolymère 5
Diisocyanate	<i>TDI 100</i>	<i>TDI 100</i>	<i>TDI 100</i>	<i>PPDI</i>	<i>PPDI</i>

	34.4	12.93	29.22	14.116	16.7
Polyol ¹	<i>Terathane 250</i> 11.75	<i>RADIA 7282</i> 87.07	<i>PRIPOL 2033</i> 53.92	<i>CAPA 2201A</i> 77.341	<i>CAPA 2201A</i> 23.32
Polyol ¹	<i>Terathane 650</i> 53.15	-	<i>RADIA 7282</i> 16.86	<i>CAPA 2043</i> 8.543	<i>CAPA 2101A</i> 59.71
Antioxydant	<i>Ethanox 310</i> 0.7	-	-	-	<i>Irganox 1010 / Irgafos 168</i> 0.09 / 0.18
Indice NCO théorique	5.74	2.45	5.00	2.30	2.72
Indice NCO ²	5.22	2.29	4.69	2.20	2.52
Viscosité ³	2500 mPa.s à 80°C	3670 mPa.s à 85°C	1850 mPa.s à 85°C	4900 mPa.s à 100°C	5000 mPa.s à 85°C
Tg	-32.5°C	-48.3°C	-17.2°C	-44.0°C	-40.0°C
Teneur en diisocyanate libre ⁴	0.04%	0.04%	0.09%	0.088%	0.1%

1 Polyol de fonctionnalité 2

2 Déterminé selon la norme NF T52 132

3 Déterminé au moyen du viscosimètre LAMY Tve-05

5 ⁴ Déterminé selon la norme NF EN ISO 10283

Le TDI 100 et le PPDI sont tels que fournis respectivement par VENCOREX, France et DKSH, France.

Les polyols utilisés sont fournis par :

- Perstorp (CAPATM 2043, CAPATM 2201A, CAPATM 2101A)
- Invista (Terathane® 250, Terathane® 650)
- Croda (PRIPOLTM 2033)
- Novance/Oléon (RADIA 7282)

10

15

Tableau 2 : Perstorp CAPA 2043 POLYCAPROLACTONE

Caractéristiques	Unité	Résultat	Spécifications	
			Minimum	Maximum
Valeur d'Hydroxyl (KOH)	mg/g	282,8000 mg/g	265	295
Valeur acide (KOH)	mg/g	0,0800 mg/g	--	0,25
Eau	%(m)	0,0150 %(m)	--	0,020
Couleur	HAZEN	20 HAZEN	--	50
Clarté-brillance liquide clair	--	CONF	0	0

Tableau 3 : Perstorp CAPA 2101A POLYCAPROLACTONE

Caractéristiques	Unité	Résultat	Spécifications	
			Minimum	Maximum
Valeur d'Hydroxyl (KOH)	mg/g	113,0000 mg/g	108	116
Valeur acide (KOH)	mg/g	0,0200 mg/g	--	0,05
Eau	%(m)	0,0100 %(m)	--	0,020
Couleur	HAZEN	< 10 HAZEN	--	20

5

Tableau 4 : Perstorp CAPA 2201A POLYCAPROLACTONE

Caractéristiques	Unité	Résultat	Spécifications	
			Minimum	Maximum
Valeur d'Hydroxyl (KOH)	mg/g	57,1000 mg/g	54,0	58,0
Valeur acide (KOH)	mg/g	0,0200 mg/g	--	0,05
Eau	%(m)	0,0150 %(m)	--	0,020
Couleur	HAZEN	< 20 HAZEN	--	50

Tableau 5 : TETRATANE ® 250

Masse moléculaire		255	230-270
couleur (APHA)	Hazen	14	Max. 40
Eau	Ppm	78	Max. 150
Nombre d'alcalinité	MeqOH/30kg	-1,01	-2.0 - +1.0
Nombre d'hydroxyle		440,0	488 - 416

10 Tableau 6: TETRATANE ® 650

Propriétés du produit		Analyse du Lot	Minimum	Maximum
Masse moléculaire		658	625	675
Couleur (APHA)	Hazen	20	0	50
eau	Ppm	66	0	150
Nombre d'alcalinité	MeqOH/30kg	-0,62	-2,00	1,00
Nombre d'hydroxyle		170,5	166,2	179,5

Tableau 7 : TETRATANE ® 2000

Propriétés du produit		Analyse du Lot	Minimum	Maximum
Masse moléculaire		2027	1900	2100
Couleur (APHA)	Hazen	11	0	40
Eau	Ppm	49	0	150
Nombre d'alcalinité	MeqOH/30kg	-0,91	-2,00	1,00
Nombre d'hydroxyle		55,4	53,4	59,1

Tableau 8 : CRODA PRIPOL 2033-LQ-(GD)

N° Méthode	Analyse	Normes		Résultats		
		Mini	Maxi	Valeur Unité	Unité	Conformité
	ADDEND00	CONFORME O/N		CONFORME	-	P
AAF00000	nombre de révision	20,0		CONFORME	-	P
EF100100	INDICE D'ACIDE	0,00	0,20	0,05	mg/KOH/g	P
EF100700	INDICE DE SAPONIFICATION	0,0	2,0	0,4	mg/KOH/g	P
EF100200	INDICE D'HYDROXYLE	202	212	210	mg/KOH/g	P
LF100600	COULEUR APHA	0	50	5	HAZEN	P
EF100300	EAU	0,00	0,10	0,07	%	P
LF934100	ALCOOL MONOMERIQUE	0,0	2,0	0,5	%	P
LF934100	ALCOOL DIMERIQUE INCL. 1.5-MERIQUE	96,5	100,0	98,7	%	P
LF934100	ALCOOL TRIMERIQUE	0,0	1,5	0,8	%	P

5 Tableau 9: Oleon: Radia 7282

Résultats d'analyse	Unité	Résultat	Min.	Max.	Method
Indice d'Acide	Mg KOH/g	0,70	0,00	1,00	AOCS cd 3d-63
eau	% (m)	0,01	0,00	0,10	AOCS Ca 2 ^e -84
Indice d'hydroxyle		57,9	52,0	60,0	Novance A76
Viscosité à 40°C		26,8	25,0	35,0	Novance B326

Préparation du prépolymère 1*Préparation du mélange de polyols*

La TERATHANE 250 puis la TERATHANE 650 sont chargées dans une cuve. Le mélange est placé à 100°C en agitant vigoureusement (195 tr/min) sous vide. Le mélange TERATHANE 250 et ETHANOX 310, préalablement mis à fondre en étuve à 125°C sous agitation, est alors
5 ajouté. Le mélange est ensuite stabilisé pendant 17 heures sous vide à 41°C sous agitation à 70 tr/min.

Préparation du prépolymère

10 Le TDI liquide est introduit par le haut dans la cuve d'un réacteur à 27 +/-3°C. Le mélange homogène de polyols à 41°C ± 1 est introduit par pompage par le dessous sous agitation à 70 tr/min. Quand tout le mélange de polyols est pompé, l'agitation est augmentée à 235 tr/min. L'ensemble est alors mis sous vide. Pendant la phase exothermique, la température de consigne de la cuve est contrôlée pour suivre la température du mélange sans dépasser 60 -
15 0/+5°C puis le produit est stabilisé à 65 -0/+2°C. L'ensemble est ensuite agité pendant au moins 15 heures sous vide à 215 tr/min à 65°C. Le produit obtenu est ensuite stabilisé 2H à 80°C et dégazé.

Préparation du prépolymère 2

20 Le TDI liquide est introduit par le haut dans la cuve d'un réacteur à 27 +/-3°C. Le polyol à 55°C ± 1 est introduit par pompage par le dessous sous agitation à 70 tr/min. Quand tout le mélange de polyols est pompé, l'agitation est augmentée à 235 tr/min. L'ensemble est mis sous vide. Pendant la phase exothermique, la température de consigne de la cuve est contrôlée pour suivre la température du mélange sans dépasser 60 -0/+5°C puis le produit est stabilisé à 65 -
25 0/+2°C. L'ensemble est agité à 215 tr/min sous vide pendant au moins 15 heures. Le produit est ensuite stabilisé 2H à 80°C et dégazé.

Préparation du prépolymère 3*Préparation du mélange de RADIA 7282 et PRIPOL 2033*

30 Le PRIPOL 2033 puis le RADIA 7282 sont chargés dans une cuve placée à 90°C-100°C. Le mélange est monté à 100°C sous agitation à 195 tr/min sous vide. Le mélange est stabilisé pendant 12 heures pour maintenir les polyols à 53 ± 1°C.

Préparation du prépolymère

Le TDI liquide est introduit par le haut dans la cuve d'un réacteur à 27 +/-3°C. Le mélange homogène de polyols à 53 ± 1°C est introduit par pompage par le dessous sous agitation à 70 tr/min. Quand tout le mélange de polyols est pompé, l'agitation est augmentée à 235 tr/min. L'ensemble est mis sous vide. Pendant la phase exothermique, la température de consigne de
5 la cuve est contrôlée pour suivre la température du mélange sans dépasser 60 -0/+5°C puis le produit est stabilisé à 65 -0/+2°C. L'ensemble est agité à 215 tr/min sous vide pendant au moins 15 heures. Le produit est ensuite stabilisé 2H à 80°C et dégazé.

Préparation du prépolymère 4

10 Préparation du mélange de CAPA 2201A et CAPA2043

La CAPA 2043 puis la CAPA 2201A sont chargées dans une cuve placée à 90°C-100°C. Le mélange est monté à 100°C sous agitation à 195 tr/min sous vide. Le mélange est stabilisé pendant 12 heures pour maintenir les polyols à 45 ± 1°C.

15 Préparation du prépolymère

Le PPDl en paillette est introduit par le haut dans la cuve d'un réacteur à 45 +/-1°C. Le mélange homogène de polyols à 45 ± 1°C est introduit par pompage par le dessus sous agitation à 70 tr/min. Quand tout le mélange de polyols est pompé et tout le PPDl mouillé, l'agitation est augmentée à 230 tr/min. L'ensemble est mis sous vide. Après la phase exothermique, le produit
20 est stabilisé à 65 -0/+2°C. L'ensemble est agité à 195 tr/min sous vide pendant au moins 15 heures. Le produit est ensuite stabilisé 2H à 80°C, et monté à 100°C sous vide pour le dégazer.

Préparation du prépolymère 5

Préparation du mélange de CAPA 2201A et CAPA2101A

25 La CAPA 2101A puis la CAPA 2201A sont chargés dans une cuve placée à 90°C-100°C. Le mélange est monté à 100°C sous agitation à 195 tr/min sous vide. Le mélange est stabilisé pendant 12 heures pour maintenir les polyols à 46 ± 1°C.

Préparation du prépolymère

30 Le PPDl en paillette est introduit par le haut dans la cuve d'un réacteur à 46 +/-1°C. Le mélange homogène de polyols à 46 ± 1°C est introduit par pompage par le dessus sous agitation à 70 tr/min. Quand tout le mélange de polyols est pompé et tout le PPDl mouillé, l'agitation est augmentée à 150 tr/min et l'ensemble est mis sous vide. Après la phase exothermique, le produit est stabilisé à 65 -0/+2°C. L'ensemble est agité à 215 tr/min sous vide pendant au

moins 15 heures. Le produit est ensuite stabilisé 2H à 80°C, et monté à 100°C sous vide pour le dégazer.

Préparation des élastomères polyuréthanes

5

Tableau 10 : Les polyuréthanes suivants ont été préparés :

Composition Parts en poids	PolyU 1	PolyU 2	PolyU 3	PolyU 4	PolyU 5
Prépolymère	<i>Prépolymère 1</i> 100	<i>Prépolymère 1</i> 100	<i>Prépolymère 2</i> 100	<i>Prépolymère 3</i> 100	<i>Prépolymère 4</i> 100
Allongeur	<i>Ethacure 300</i> 12.8	<i>MCDEA</i> 19.6	<i>Ethacure 300</i> 5.46	<i>2-morpholino ethylamine</i> 5.21	<i>BDO</i> 2.247
Allongeur	-	<i>TERA 2000</i> 15.00	-	<i>Polycin D-4000</i> 59.06	-
Allongeur	-	-	-	<i>Ethacure 300</i> 4.00	-
Cuisson Tps et T°C	16 h 100°C	16h 130°C	16 h 100°C	16h 130°C	16h 130°C

Les polyuréthanes sont préparés par des méthodes bien connues de l'homme du métier.
Les allongeurs de chaîne utilisés sont fournis par :

- 10
- Albermarle (Ethacure 300)
 - Aceto (MCDEA)
 - Invista (Terathane 2000)
 - Sigma Aldrich (2-morpholinoethylamine)
 - Vertellus (Polycin D-4000)
- 15
- BASF (BDO)

Tableau 11 : 3208 ETHACURE 300/DR 55 C/ Z00001

Caractéristiques	Unité	valeur	Limite inférieure	Limite supérieure	Méthode
Eau	% poids	0,01	-	0,08	
Nombre amine		529	526	536	
Couleur (Gardner)		8	-	13	
Total Diamines	% poids	99,8	99,0	-	

Tableau 12 : ACETO FRANCE SAS, 4,4-METHYLENE BIS (3-CHLORO-2,6-DIETHYLANILINE)

5

	SPECIFICATIONS	RESULTATS
Apparence	Granulés Blancs cassés à blancs	Conforme
Pureté	97% min	98,7%
Contenu en eau	0,15% max	0,043%
Point de fusion	87,0 - 89.0 °C	87,4 - 89.0 °C

Tableau 13 : TETRATANE ® 2000

Propriétés du produit		Analyse du Lot	Minimum	Maximum
Masse moléculaire		2027	1900	2100
Couleur (APHA)	Hazen	11	0	40
Eau	Ppm	49	0	150
Nombre d'alcalinité	MeqOH/30kg	-0,91	-2,00	1,00
Nombre d'hydroxyle		55,4	53,4	59,1

Tableau 14 : BASF, BDO, 1,4-Butanediol

Caractéristiques de contrôle		Résultats	Spécification	Méthode de test
Essai	%	99,729	>= 99,500	GC
2-Methylbutane-1,4-diol	%	0,083	<= 0,400	GC
Acétal	%	0,091	<= 0,150	GC
Eau	ppm	43	<= 200	DIN 51 777
couleur	APHA	4	<= 7	DIN EN 1567

Préparation du polyU 1

Le prépolymère à 80°C et l'allongeur de chaîne à 40°C sont mélangés.

- 5 Le temps et la température de cuisson sont telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus.

Préparation du polyU 2

Le prépolymère à 85°C et les allongeurs à 95°C sont mélangés.

Le temps et la température de cuisson sont telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus.

10

Préparation du polyU 3

Le prépolymère à 80-85°C et l'allongeur à 40°C sont mélangés.

Le temps et la température de cuisson sont telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus.

15 Préparation du polyU 4

Le prépolymère à 95-100°C et les allongeurs à 95-100°C sont mélangés.

Le temps et la température de cuisson sont telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus.

20 Préparation du polyU 5

Le prépolymère à 85-90°C et l'allongeur à température ambiante sont mélangés.

Le temps et la température de cuisson sont telles qu'indiquées dans le tableau ci-dessus.

Tableau 15 : Propriétés des polyuréthanes obtenus

Polyuréthane	PolyU 1	PolyU 2	PolyU 3	PolyU 4	PolyU 5
Pot life ¹	2 min 30	1 min 30	3 min	12 min	6-7 min

Tg	-21.3°C	-36.1	-51.0°C	-34.3°C	-50.2°C
Dureté ² (Shore A)	97	97	82	-	94
Résistance à la traction ³ (Mpa)	50.9	52	27.7	2.59	37
Allongement à la rupture ⁴ (%)	280	360	575	450	590
Résistance à la déchirure amorcée ⁵ (kN/m)	123	115	48.4	-	82.9
DRC 25% ⁶ 22h-70°C	27	30	28	-	48
Reprise en eau 72 heures 80°C	1.8%	1.9%	0.6%	-	1.6%
Taux de recollage après coupure	-	-	-	37% - 1 heure 50% - 1 nuit	-

¹ Temps après lequel le produit en pot n'est plus coulable

² Mesuré selon la norme ISO 868

³ Mesuré selon la norme ISO 37 (Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction)

⁴ Mesuré selon la norme ISO 37 (Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction)

⁵ Mesuré selon la norme ISO 34-1 (Détermination de la résistance au déchirement)

⁶ Mesuré selon la norme ISO 815 (Détermination de la déformation rémanente après compression)

Préparation des granulés de polyuréthanes thermoplastiques

Préparation du TPU 1

5 Le prépolymère à 90°C-130°C et l'allongeur de chaîne à 130°C sont mélangés dans une extrudeuse bis-vis comprenant plusieurs zones de chauffe à des températures entre 200°C et 280°C. Les granulés de TPU sont obtenus par granulation sous eau avec couteaux. Les granulés sont séchés 2H à 80-110°C.

Ces granulés sont au final injectés sous presse.

Tableau 16 : Préparation du TPU 1

10

Composition Parts en poids	TPU 1
Prépolymère	<i>Prépolymère 5</i> 100
Allongeur	<i>HQEE</i> ⁶ 5.5
Dureté ¹ (Shore A)	88
Résistance à la traction ² (Mpa)	45
Allongement à la rupture ³ (%)	590
Résistance à la déchirure amorcée ⁴ (kN/m)	91
DRC 25% ⁵ 22h-70°C	14
22h-100°C	26

¹ Mesuré selon la norme ISO 868

² Mesuré selon la norme ISO 37 (Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction)

³ Mesuré selon la norme ISO 37 (Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction)

⁴ Mesuré selon la norme ISO 34-1 (Détermination de la résistance au déchirement)

⁵ Mesuré selon la norme ISO 815 (Détermination de la déformation rémanente après compression)

⁶ fourni par la société Monument Chemical.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres et présentant un indice NCO allant de 2 à 6, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- 5
- a) faire réagir à une température allant de 20 à 70°C sous dégazage:
- i. des monomères diisocyanates choisis parmi les diisocyanates présentant deux groupements NCO ayant une différence de réactivité supérieure à 6, ladite
- 10 différence de réactivité résultant de la dissymétrie des monomères et/ou d'un effet de substitution ;
- ii. des polyols de fonctionnalité 2 ayant une masse molaire moyenne allant de 150 à 3000 g/mol ;
- les monomères diisocyanates et les polyols étant en quantité telle que le rapport
- 15 «nombre de fonctions NCO »/ « nombre de fonctions OH » varie de 1.4 à 2 ;
- b) dégazer et stabiliser le milieu réactionnel obtenu à l'étape a) à une température allant de 50°C à 110°C ;
- c) récupérer ledit prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate.
- 20
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la viscosité du prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate est inférieure à 6000 mPa.s.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les monomères diisocyanates sont sélectionnés dans le groupe comprenant le toluène-2,4-diisocyanate, le 1,4-
- 25 phénylène diisocyanate et leur mélange.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les polyols sont choisis dans le groupe comprenant les polyesters, les polyéthers, les polycarbonates, les polyoléfines et leurs mélanges.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel les polyols sont sélectionnés dans le groupe comprenant les polymères de 1-2 propylène glycol, de 1-3 propylène glycol, d'éthylène glycol, de butylène glycol, les polycaprolactones, les polytétraméthylène glycols, les polybutadiènes, les polybutadiènes hydrogénés, les polyols dérivés d'acide gras et d'huiles végétales et leurs
5 mélanges.
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les monomères diisocyanates et polyols sont choisis parmi les combinaisons suivantes :
- 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polycaprolactones ;
 - 10 - 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polyéthers ; ou
 - 1,4-phénylène diisocyanate et/ou toluène-2,4-diisocyanate et polyoléfines d'origine végétale.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape a) est réalisée en
15 absence de catalyseur.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel les étapes a) et b) sont réalisées sous vide et/ou sous agitation pendant au moins 15 heures.
- 20 9. Utilisation d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenu selon le procédé d'une des revendications 1 à 8 pour la préparation de polyuréthanes, lesdits polyuréthanes étant préparés par coulée basse pression ou haute pression ou par machine d'injection de liquide, ou pour la préparation de granulés de polyuréthane thermoplastique (TPU).
- 25
10. Procédé de préparation d'un polyuréthane, polyuréthane urée ou de granulés de polyuréthane thermoplastique (TPU) comprenant les étapes suivantes :
- iv) préparer un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate comprenant une teneur inférieure ou égale à 0.1% en masse de monomères diisocyanates libres et présentant
30 un indice NCO allant de 2 à 6 selon le procédé d'une des revendications 1 à 8 ;

v) faire réagir le prépolymère obtenu à l'étape iv) avec des polyols ou/et polyamines, lesdits polyols et polyamines ayant une masse molaire moyenne allant de 50 à 4000 g/mol et une fonctionnalité moyenne égale ou supérieure à 2 ;

vi) récupérer ledit polyuréthane, polyuréthane urée ou granulés de TPU.

5

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'étape v) comprend en outre la réaction avec un limitateur de chaîne monofonctionnel.

10 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11 dans lequel les polyols sont choisis dans le groupe comprenant l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,3-propane diol, l'hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther, l'isosorbide et ses isomères, les polyéthers, les polycaprolactones et les polyols dérivés d'acides gras ou d'huiles végétales.

15 13. Procédé selon la revendication 10 ou 11 dans lequel les polyamines sont choisies dans le groupe comprenant la 6-Méthyl-2,4-bis(méthylthio)phénylène-1,3-diamine, la 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine, et la 4,4-Methylene bis(3-Chloro-2,6-diethylaniline).

20 14. Procédé de préparation de granulés de polyuréthane thermoplastique comprenant le mélange d'un prépolymère de polyuréthane à terminaison isocyanate obtenu selon le procédé d'une des revendications 1 à 8 avec un allongeur de chaîne de fonctionnalité 2 dans une extrudeuse couplée à un granulateur sous eau.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08G18/76 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/40
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/145280 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NEFZGER HARTMUT [DE]; BARNES JAMES-MICH) 4 December 2008 (2008-12-04) claims 1-6; examples 1-5, E1-E7; tables 1,4 -----	1-14
X	WO 03/006521 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KREBS MICHAEL [DE]) 23 January 2003 (2003-01-23) claims 1-11; example F; table 1 -----	1-14
X	US 5 747 628 A (SCHMALSTIEG LUTZ [DE] ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) example 1 -----	1-14
A	EP 0 922 552 A1 (BASF AG [DE]) 16 June 1999 (1999-06-16) claims 1-6; examples 1-3 -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 March 2015	Date of mailing of the international search report 23/03/2015
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Scheuer, Sylvie
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2008145280	A1	04-12-2008	AT 535557 T	15-12-2011
			DE 102007025659 A1	11-12-2008
			EP 2155797 A1	24-02-2010
			ES 2376019 T3	08-03-2012
			US 2008306176 A1	11-12-2008
			US 2010273908 A1	28-10-2010
			WO 2008145280 A1	04-12-2008

WO 03006521	A1	23-01-2003	AT 455810 T	15-02-2010
			CA 2453511 A1	23-01-2003
			DE 10229519 A1	30-01-2003
			EP 1404733 A1	07-04-2004
			JP 4317446 B2	19-08-2009
			JP 5015098 B2	29-08-2012
			JP 2004534132 A	11-11-2004
			JP 2009019211 A	29-01-2009
			US 2004162385 A1	19-08-2004
			WO 03006521 A1	23-01-2003

US 5747628	A	05-05-1998	AT 128121 T	15-10-1995
			CA 2084698 A1	11-06-1993
			DE 4140660 A1	17-06-1993
			EP 0546399 A2	16-06-1993
			ES 2079131 T3	01-01-1996
			GR 3017883 T3	31-01-1996
			JP 3169461 B2	28-05-2001
			JP H05247174 A	24-09-1993
			US 5747628 A	05-05-1998

EP 0922552	A1	16-06-1999	DE 19754885 C1	16-09-1999
			EP 0922552 A1	16-06-1999
			ES 2227760 T3	01-04-2005
			JP H11254432 A	21-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076790

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G18/76 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/40 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/145280 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; NEFZGER HARTMUT [DE]; BARNES JAMES-MICH) 4 décembre 2008 (2008-12-04) revendications 1-6; exemples 1-5, E1-E7; tableaux 1,4 -----	1-14
X	WO 03/006521 A1 (HENKEL KGAA [DE]; KREBS MICHAEL [DE]) 23 janvier 2003 (2003-01-23) revendications 1-11; exemple F; tableau 1 -----	1-14
X	US 5 747 628 A (SCHMALSTIEG LUTZ [DE] ET AL) 5 mai 1998 (1998-05-05) exemple 1 -----	1-14
A	EP 0 922 552 A1 (BASF AG [DE]) 16 juin 1999 (1999-06-16) revendications 1-6; exemples 1-3 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Scheuer, Sylvie

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/076790

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008145280	A1	04-12-2008	AT 535557 T	15-12-2011
			DE 102007025659 A1	11-12-2008
			EP 2155797 A1	24-02-2010
			ES 2376019 T3	08-03-2012
			US 2008306176 A1	11-12-2008
			US 2010273908 A1	28-10-2010
			WO 2008145280 A1	04-12-2008

WO 03006521	A1	23-01-2003	AT 455810 T	15-02-2010
			CA 2453511 A1	23-01-2003
			DE 10229519 A1	30-01-2003
			EP 1404733 A1	07-04-2004
			JP 4317446 B2	19-08-2009
			JP 5015098 B2	29-08-2012
			JP 2004534132 A	11-11-2004
			JP 2009019211 A	29-01-2009
			US 2004162385 A1	19-08-2004
			WO 03006521 A1	23-01-2003

US 5747628	A	05-05-1998	AT 128121 T	15-10-1995
			CA 2084698 A1	11-06-1993
			DE 4140660 A1	17-06-1993
			EP 0546399 A2	16-06-1993
			ES 2079131 T3	01-01-1996
			GR 3017883 T3	31-01-1996
			JP 3169461 B2	28-05-2001
			JP H05247174 A	24-09-1993
			US 5747628 A	05-05-1998

EP 0922552	A1	16-06-1999	DE 19754885 C1	16-09-1999
			EP 0922552 A1	16-06-1999
			ES 2227760 T3	01-04-2005
			JP H11254432 A	21-09-1999
