

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

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

3 133 614

②1 N° d'enregistrement national : **22 02487**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 9/02 (2022.01), C 08 G 71/04, C 08 G 101/00**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Procédé de préparation d'une mousse de polyuréthane.

②2 Date de dépôt : 21.03.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 22.09.23 Bulletin 23/38.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 15.03.24 Bulletin 24/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE BORDEAUX
Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel
et Professionnel —FR, INSTITUT POLYTECHNIQUE
DE BORDEAUX Etablissement Public à Caractère
Scientifique, Culturel et Professionnel FR et CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel
et Professionnel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LANDAIS Yannick, CRAMAIL Henri,
OGBU Ikechukwu Martin, VIDIL Thomas, ROBERT
Frédéric, GRAU Etienne et JAUSSAUD Quentin.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE BORDEAUX
Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel et
Professionnel, INSTITUT POLYTECHNIQUE DE
BORDEAUX Etablissement Public à Caractère Scientifique,
Culturel et Professionnel, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement Public à
Caractère Scientifique, Culturel et Professionnel.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

FR 3 133 614 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'une mousse de polyuréthane

Domaine technique

[0001] L'invention concerne un procédé de préparation d'une mousse de polyuréthane par (i) la réaction d'au moins un poly acide oxamique avec au moins un polyol, en présence d'un oxydant, suivi (ii) du moussage du polyuréthane obtenu à l'étape (i) grâce à du dioxyde de carbone. L'invention concerne également une mousse de polyuréthane obtenue grâce au procédé selon l'invention.

Technique antérieure

[0002] Les mousses de polymère allient la légèreté intrinsèque des matériaux poreux avec une conductivité thermique et électrique faibles, ainsi que de bonnes capacités de filtration et d'absorption d'énergie. La nature polymérique de ces matériaux leur confère par ailleurs une bonne résistance mécanique. Grâce à ses propriétés particulières, les mousses de polymère sont utilisées dans des domaines variés, tels que l'emballage, l'électronique, le transport, le mobilier, le textile, l'aérospatiale, ou les matériaux de construction par exemple.

[0003] De manière usuelle, les mousses de polymère sont préparées par la nucléation de bulles de gaz dans un polymère ou mélange de monomères, suivie d'un changement de phase stabilisant la structure poreuse résultante (vitrification dans le cas d'un polymère thermoplastique, gélification dans le cas d'un polymère thermodurcissable). Les bulles de gaz peuvent être générées par un agent de moussage, qui peut être soit « physique » (agent de moussage relargué lors d'un changement de phase), soit « chimique » (agent de moussage relargué suite à une réaction chimique, et notamment une décomposition thermique).

[0004] Ces dernières années, la recherche dans ce domaine s'est en particulier concentré sur le développement de systèmes auto-moussants, qui répondent aux critères suivants : (i) l'agent de moussage est présent dans la structure moléculaire des précurseurs de polymères, (ii) l'agent de moussage est relargué sous forme de gaz, idéalement inoffensif pour l'environnement, et (iii) aucun résidu ne demeure dans la mousse de polymère finale. Les procédés auto-moussants présentent l'avantage que l'étape de moussage est réalisée sans nécessiter de manipulation supplémentaire, puisqu'elle est réalisée de manière concomitante à l'étape de polymérisation grâce à la production *in situ* d'un agent de moussage et ne génère pas de sous-produit nécessitant une étape de purification ultérieure.

[0005] Divers procédés auto-moussant ont été rapportés, comme cela est notamment détaillé

dans le document Monie et al., *Materials Science & Engineering R*, 145, 2021, 100628. Deux grandes voies ont été étudiées : les polymères auto-moussants par thermolyse pour lesquels les polymères ou leurs précurseurs comportent un groupe thermolabile permettant de générer l'agent de moussage, et les polymères auto-moussants obtenus par condensation et polycondensation pour lesquels l'agent de moussage est généré pendant la synthèse du polymère par polycondensation.

- [0006] A ce jour, les mousses de polyuréthane sont les mousses de polymère les plus produites dans le monde, notamment en raison de leur procédé de préparation bien connu et maîtrisé, et l'accès à une gamme large de polyuréthanes avec des propriétés physico-chimiques variées. Les polyuréthanes sont préparés de manière habituelle par la polyaddition de polyols sur des polyisocyanates, selon la réaction décrite en premier lieu par Bayer.
- [0007] De manière usuelle, les procédés auto-moussants de préparation de mousse de polyuréthane utilisent l'eau. L'hydrolyse partielle des polyisocyanates durant la réaction de polymérisation résulte en la formation d'acides carbamiques instables, qui se décomposent spontanément en amine et en dioxyde de carbone. L'amine générée réagit avec l'isocyanate pour produire de l'urée, et le dioxyde de carbone généré *in situ* agit comme agent de moussage.
- [0008] L'inconvénient de ces procédés est que les (poly)isocyanates sont des composés toxiques et nocifs pour l'environnement, et que leur synthèse est réalisée à partir du phosgène qui est un gaz hautement toxique. Il est donc nécessaire de trouver des procédés alternatifs de préparation de mousses de polyuréthane, ne nécessitant pas le stockage et la manipulation de (poly)isocyanates ou de phosgène, afin de limiter les risques de pollution environnementale et les risques de toxicité pour les opérateurs.
- [0009] Le dioxyde de carbone est un agent de moussage qui présente l'avantage de ne pas être hautement toxique ou hautement nocif pour l'environnement, de ne pas laisser de sous-produit dans la mousse, et de permettre d'obtenir des mousses de polyuréthane ayant des propriétés physico-chimiques répondant aux demandes des consommateurs. Par conséquent, il serait souhaitable de disposer d'un système auto-moussant capable de libérer *in situ* du dioxyde de carbone pour réaliser le moussage de polyuréthanes.
- [0010] Le Demandeur a donc cherché un procédé auto-moussant de préparation de mousses de polyuréthane qui soit non seulement satisfaisant en termes de taux de conversion et de propriétés physico-chimiques des mousses obtenues, mais également moins toxique et moins nocif pour l'environnement que le procédé couramment utilisé avec les (poly)isocyanates et les polyols en présence d'eau. Plus précisément, le Demandeur a cherché une nouvelle voie de synthèse de polyuréthanes dont un réactif permet de générer *in situ* le polyisocyanate et le dioxyde de carbone en tant qu'agent de moussage.

[0011] Parmi les précurseurs de polyisocyanates, le Demandeur s'est intéressé aux polyacides oxamiques. En effet, les acides oxamiques sont connus pour être stables et facilement accessibles par l'addition d'une amine sur un dérivé d'acide oxalique. Ensuite, la décarboxylation oxydante de l'acide oxamique en isocyanate peut être réalisée soit en présence d'un catalyseur métallique (Minisci et al., *J.Chem. Soc, Chem. Commun*, 1994, 679, Minisci et al., *J. Org. Chem*, 1995, 5430-5433), soit en présence d'un oxydant, d'un photocatalyseur et d'une source de lumière visible (Goroba Pawar et al., *Chem. Commun*. 2018, 54, 9337-9340), soit par décarboxylation électrochimique de l'acide oxamique (Ogbu et al., *Chem. Commun*. 2020, 56, 12226-12229). Bien que ces procédés permettent d'obtenir des uréthanes à partir de monoacides oxamiques avec de bons rendements, la synthèse de polyuréthane par ces procédés est limitée en raison du manque de solubilité des polyacides oxamiques, et par l'hétérogénéité et la viscosité du mélange réactionnel.

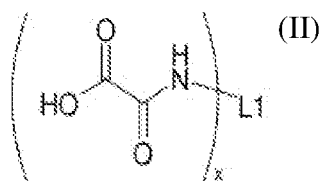
[0012] Il existe donc un besoin d'un procédé de préparation de mousses de polyuréthane reproductible, simple de mise en œuvre, et donnant accès à une large gamme de mousses de polyuréthane. De manière avantageuse, le procédé n'implique pas la manipulation de réactifs hautement toxiques et/ou nocifs pour l'environnement, tels que les (poly)isocyanates ou le phosgène. Avantageusement, la réaction génère peu de sous-produits, qui peuvent être aisément éliminés sous pression réduite et/ou par chauffage. Ainsi, le procédé selon l'invention permet avantageusement d'obtenir aisément des mousses de polyuréthane. Avantageusement, le procédé est auto-moussant.

Exposé de l'invention

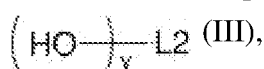
[0013] Le Demandeur a découvert qu'il était possible de préparer des mousses de polyuréthane par la décomposition thermique de polyacides oxamiques en présence d'un oxydant, générant alors *in situ* du dioxyde de carbone et un polyisocyanate, ce polyisocyanate étant apte à réagir avec un polyol pour produire un polyuréthane dont le moussage est réalisé grâce au dioxyde de carbone produit.

[0014] Plus précisément, le procédé d'une mousse de polyuréthane selon l'invention comprend les étapes suivantes :

a) la réaction, en présence d'un oxydant et à une température allant de 60 à 150 °C, d'au moins un polyacide oxamique de formule (II) :



avec au moins un polyol de formule (III) :



dans laquelle

- L1 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et/ou S ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins une double liaison et/ou au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ; ou un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, comprenant un ou plusieurs substituants COOH ou polyéthylène glycol ; ou un triester d'acides gras dont un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et/ou S,

- L2 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et comportant au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ou au moins un hétérocycle aromatique; ou un triester d'acides gras ; ou un di, tri ou tétra polyester de polyalkylène glycol,

- x représente un nombre entier supérieur ou égal 2, et

- y représente un nombre entier supérieur ou égal à 2,

- étant entendu que l'un au moins de x ou de y est supérieur ou égal à 3, et

b) le moussage du polyuréthane (I) obtenu à l'étape a) en présence de dioxyde de carbone.

[0015] Le procédé selon l'invention présente l'avantage de ne pas employer de réactif hautement toxique et/ou nocif pour l'environnement puisque le polyisocyanate est généré *in situ* et n'est pas isolé, et ne nécessite pas l'emploi de phosgène.

[0016] Le procédé selon l'invention présente l'avantage d'être auto-moussant.

[0017] Le procédé selon l'invention présente également l'avantage de générer peu de sous-produits dont l'élimination de la mousse de polyuréthane produite est aisée.

[0018] Le procédé selon l'invention présente l'avantage de donner accès à une large gamme de mousses de polyuréthane, de structure chimique très variée et donc de propriétés physico-chimiques variées. En effet, les poly acides oxamiques sont préparés à partir de polyamines et de dérivés d'acide oxalique. Leur synthèse est aisée, et donne accès à une grande variété de poly acides oxamiques grâce au large choix de polyamines accessibles.

[0019] Le procédé selon l'invention présente l'avantage d'être reproductible, et facile de mise en œuvre puisque les conditions opératoires sont simples.

[0020] Le procédé selon l'invention présente en outre l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes, ou une combinaison de celles-ci :

- le dioxyde de carbone utilisé pour le moussage à l'étape b) est entièrement généré à

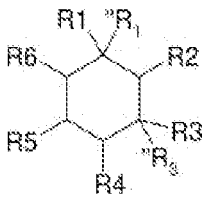
l'étape a) ;

- les étapes a) et b) sont réalisés de manière concomitante ;

- L1 est choisi parmi les groupes suivants :

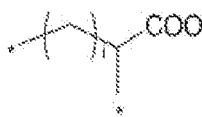
- $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1),

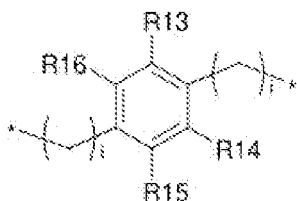
- $(\text{CH}_2)_m\text{-CH}(\text{CH}_2)_m\text{-(CH}_2)_m$ (L1-1'),

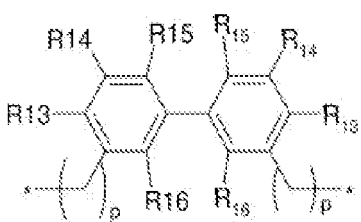
-  (L1-2),

-  (L1-3),

-  (L1-4),

-  (L1-5),

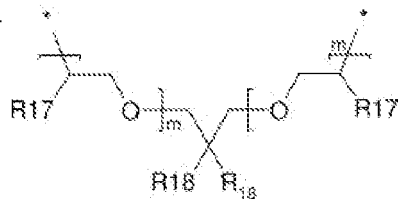
-  (L1-6),

-  (L1-7),

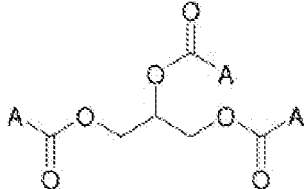
-  (L1-8),

-  (L1-9),

- (L1-10) et



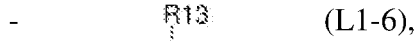
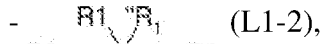
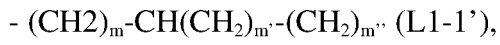
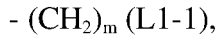
- (L1-11),



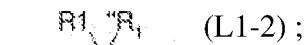
avec :

- R1, R1', R1'', R2, R2', R3, R3', R3'', R4, R4', R5, R5', R6 et R6' identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O, CH₃-(CH₂)_iO, CH₃S, CH₃-(CH₂)_iS, (CH₂)_iS, (CH₂)_iCH(CH₃)S ou CH₃-(CH₂)_iCH(CH₃)S,
- R2 et R3 pouvant représenter ensemble un groupe CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-CH(R7d) avec R7a, R7b, R7c et R7d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R1, R1'', R2, R3, R3'', R4, R5 et R6 et au moins deux groupes parmi R1', R2', R3', R4', R5' et R6' représentent (CH₂)_i,
- R8, R9, R10, R11 et R12 identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, O(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- R11 et R12 pouvant représenter ensemble un groupe O-CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-(CH(R7d))_j, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R7a, R7b, R7c, R7d, R8, R9, R10, R11 et R12 représentent (CH₂)_i ou O(CH₂)_i,
- R13, R14, R15, R16, R13', R14', R15' et R16' identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH₃(CH₂)_k ou CH₃(CH₂)_kO,
- R17 représentant H ou CH₃(CH₂)_k,
- R18 et R18' représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH₃(CH₂)_k, CH₂[OCH₂CH₂CH₂]_mOH, ou CH₂[OCH₂CHCH₃]_mNHCOCOOH,
- A représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et dont un ou plusieurs CH₂ ont été remplacés par S,
- i représentant un nombre entier allant de 0 à 20,
- j représentant 0 ou 1,
- k représentant un nombre entier allant de 0 à 6,
- m, m' et m'' étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 1 à 500, et
- p représentant un nombre entier allant de 1 à 6 ;

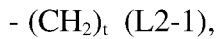
- l'au moins un poly acide oxamique est tel que x est égal à 2 ou 3 ;
- l'au moins un poly acide oxamique est tel que L1 est choisi parmi :

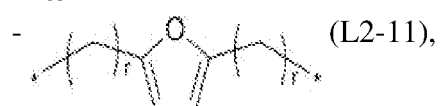
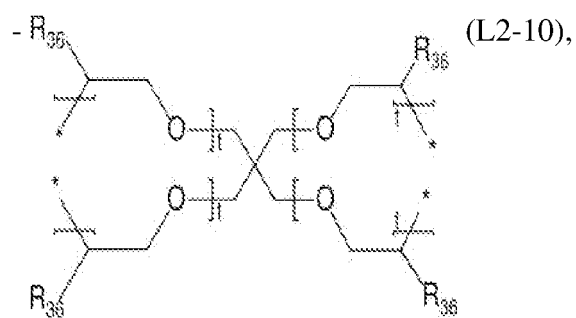
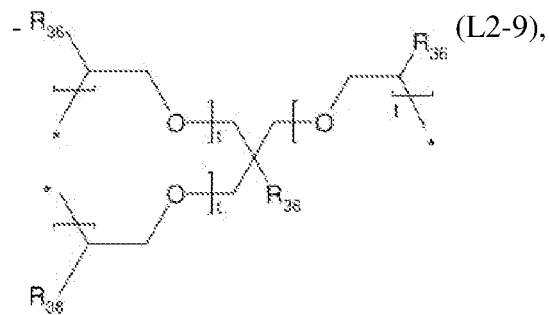
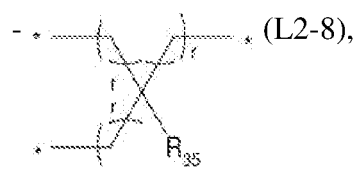
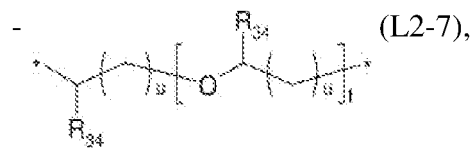
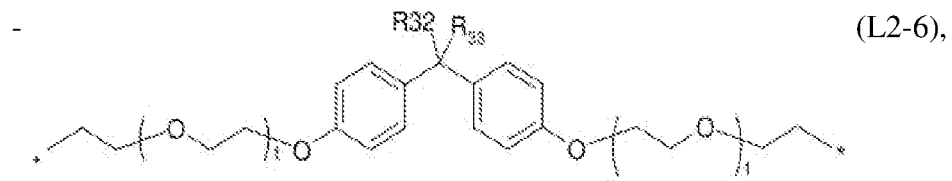
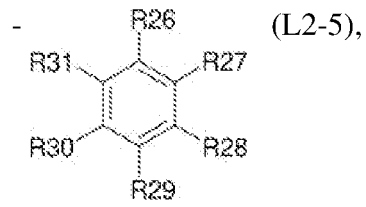
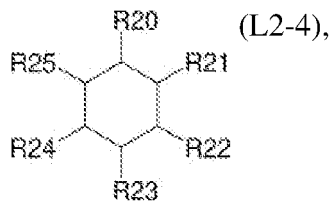


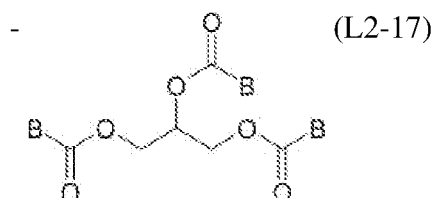
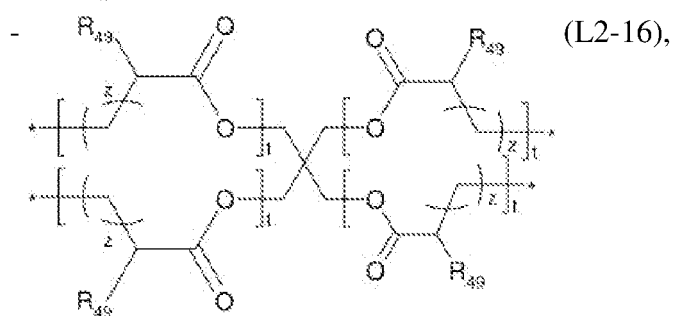
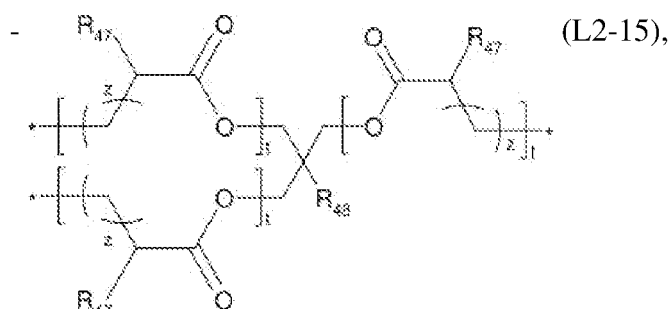
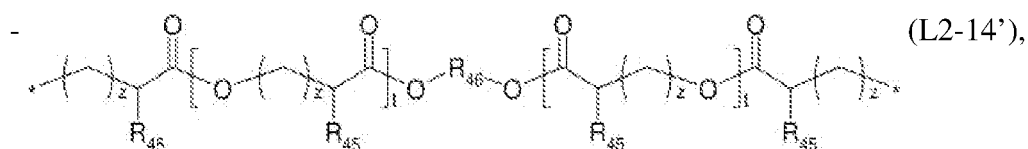
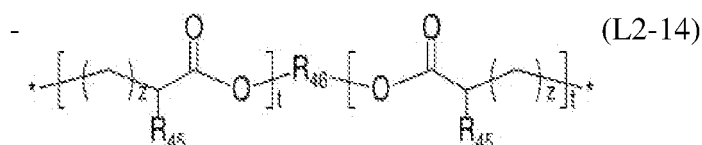
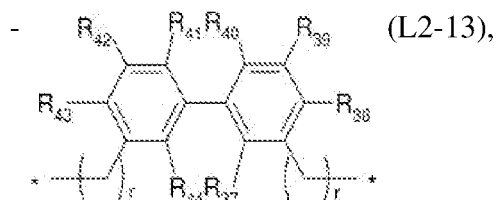
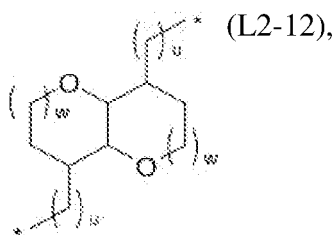
- l'au moins un poly acide oxamique est tel que L1 est choisi parmi : $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1) et



- l'au moins un polyol est tel que L2 est choisi parmi les groupes suivants :







avec :


- R20, R21, R22, R23, R24 et R25 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_s, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_s,
- R21 et R22 pouvant représenter ensemble un groupe

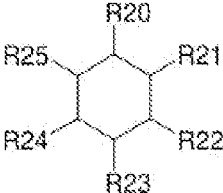
CH(R22a)-CH(R22b)-CH(R22c)-CH(R22d) avec R22a, R22b, R22c et R22d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$,

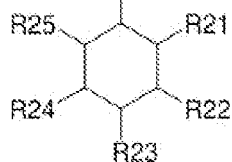
- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R20, R21, R22, R22a, R22b, R22c et R22d, R23, R24 et R25 représentent $(\text{CH}_2)_s$,
- R26, R27, R28, R29, R30 et R31 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 , $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$, $\text{O}(\text{CH}_2)_s$, CH_3O ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s\text{O}$, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R26, R27, R28, R29, R30 et R31 représentent $(\text{CH}_2)_s$ ou $\text{O}(\text{CH}_2)_s$,
- R32, R33, R34, R36, R36', R45, R47, R48 et R49 représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH_3 ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$,
- R35 représentant CH_3 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$ ou $\text{HO}(\text{CH}_2)_r$,
- R37, R38, R39, R40, R41, R42, R43 et R44 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 , $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$, $\text{O}(\text{CH}_2)_s$, CH_3O ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s\text{O}$,
- R46 représentant $(\text{CH}_2)_r$, benzylène ou cyclohexylène,
- B représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et comportant au moins une double liaison,
- s représentant un nombre entier allant de 1 à 18,
- r représentant un nombre entier allant de 1 à 6,
- t représentant un nombre entier allant de 1 à 500,
- u représentant 0, 1, 2 ou 3,
- w représentant 0 ou 1,
- z représentant un nombre entier allant de 0 à 4 ;
- l'au moins un polyol est tel que y est égal à 3 ou 4 ;
- l'au moins un polyol est tel que L2 est choisi parmi :

- $(\text{CH}_2)_t$ (L2-1),

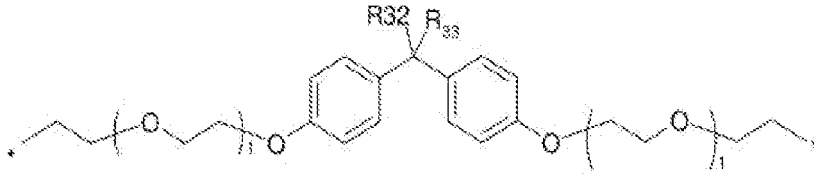
-  (L2-2),

-  (L2-3),

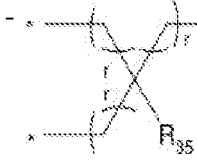
-  (L2-4),



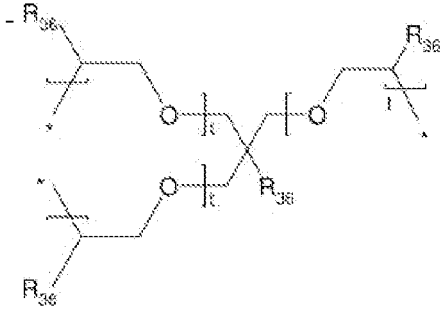
(L2-6),



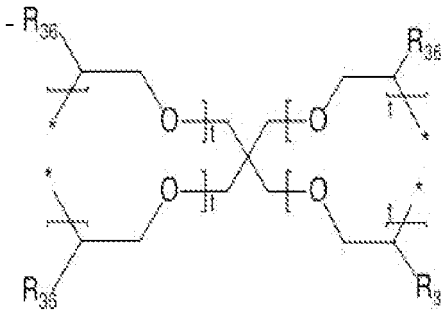
- (L2-8),



- (L2-9), et

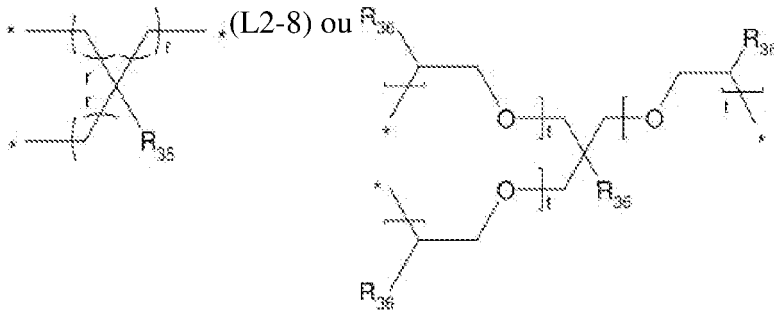


- (L2-10) ;



- l'au moins un polyol est tel que L2 représente :

* (L2-8) ou (L2-9) ;

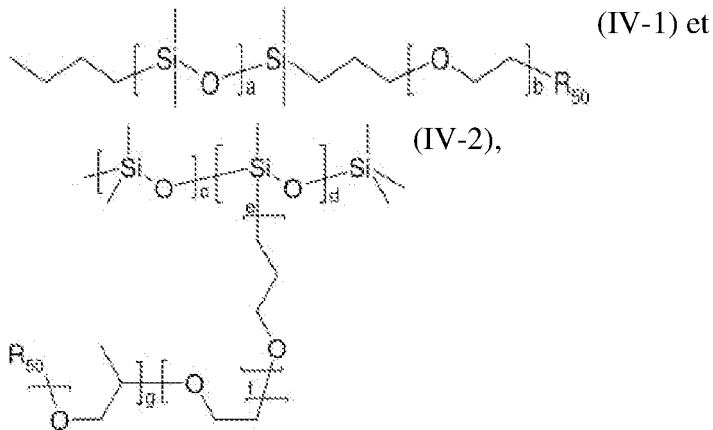


- l'oxydant est un composé iodé hypervalent, de préférence choisi parmi bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène, bis(acétoxy)iodobenzène, hydroxybenziodoxole, et acétoxybenziodoxole ;

- le procédé comprend une étape c), ultérieure à l'étape b), de purification de la mousse de polyuréthane (I), de préférence par chauffage et/ou sous pression réduite ;

- la réaction entre l'au moins un poly acide oxamique et l'au moins un polyol est réalisée en présence d'un tensioactif (IV) non ionique ;

- le tensioactif (IV) est choisi parmi :



avec :

- R50 représentant OH, $\text{CH}_3\text{---(CH}_2\text{)}_h\text{O}$ ou $\text{O(CO)(CH}_2\text{)}_h\text{CH}_3$ avec h représentant un nombre entier allant de 0 à 3,
- a, b, c, d, e, f et g étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 0 à 500 ;
- le procédé est réalisé dans un réacteur fermé et sous pression réduite ;
- le procédé est réalisé dans un réacteur ouvert ; et
- la mousse de polyuréthane (I) est purifiée par une étape de chauffage et/ou sous pression réduite.

[0021] L'invention concerne également une mousse de polyuréthane obtenue grâce au procédé selon l'invention.

[0022] Avantagement, cette mousse de polyuréthane présente des propriétés physico-chimiques du même ordre de grandeur et comparables à celles obtenues par le procédé utilisant des polyisocyanates, des polyols et de l'eau.

[0023] Les mousses de polyuréthane selon l'invention présentent en outre l'une ou l'autre des caractéristiques suivantes, ou une combinaison de celles-ci :

- la densité de la mousse de polyuréthane (I) va de 10 à 1000 kg.m^{-3} , de préférence de 100 à 300 kg.m^{-3} ; et
- la mousse de polyuréthane a des cellules dont le diamètre est compris entre 0,1 mm et 2 mm, de préférence entre 0,2 mm et 1,5 mm, le diamètre étant mesuré à l'aide d'un microscope électronique à balayage à 50 Pa et 7.00 kV sur des coupes transverses à la direction d'expansion du matériau.

Breve description des dessins

[0024] [Fig.1] La [Fig.1] est une photographie de la mousse PU2.

[0025] [Fig.2] La [Fig.2] est une image de la mousse PU2 observée au microscope à balayage électronique (FEI QUANTA, 7 kV).

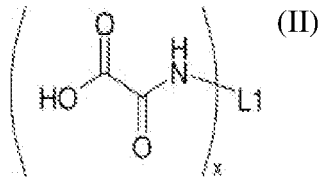
Description des modes de réalisation

[0026] L'invention concerne un procédé auto-moussant de préparation de mousses de poly-

uréthane (I). Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

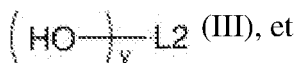
[0027] a) la réaction, en présence d'un oxydant et à une température allant de 60 °C à 150 °C, d'au moins un poly acide oxamique de formule (II) :

[0028] [Chem. 1]



[0029] avec au moins un polyol de formule (III) :

[0030] [Chem. 2]



[0031] b) le moussage du polyuréthane (I) obtenu à l'étape a) en présence de dioxyde de carbone.

[0032] Le polyuréthane (I) est avantageusement thermodurcissable.

[0033] Dans le cadre de l'invention, un « poly acide oxamique » ou « pluri acide oxamique » est un composé comprenant plusieurs fonctions acide oxamique. Par fonction acide oxamique, on entend un groupe -N(H)-C(O)-COOH.

[0034] De préférence, la température de réaction à l'étape a) va de 80 °C à 130 °C. De préférence, la réaction est réalisée à pression atmosphérique.

[0035] Le procédé selon l'invention peut être réalisé soit dans un réacteur ouvert, soit dans un réacteur fermé.

[0036] Dans le cadre de l'invention, x et y sont tous deux supérieurs ou égaux à deux, et au moins l'un de x ou de y est supérieur ou égal à 3. Ainsi, le polyuréthane (I) est réticulé.

[0037] Le polyuréthane (I) est préparé à partir d'un ou plusieurs poly acides oxamiques (II). Selon un mode particulier de réalisation, la mousse de polyuréthane (I) est préparée à partir d'un seul poly acide oxamique (II).

[0038] Le ou les poly acides oxamiques de formule (II) comportent au moins deux fonctions acide oxamique, de préférence deux, trois ou quatre, et en particulier deux ou trois. En d'autres termes, x représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence égal à 2, 3 ou 4, et en particulier égal à 2 ou 3.

[0039] Le ou les poly acides oxamiques (II) est tel que L1 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et/ou S ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins une double liaison et/ou au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ; ou un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, comprenant un ou plusieurs substituants COOH ou polyéthylène glycol ;

ou un triester d'acides gras dont un ou plusieurs CH_2 ont éventuellement été remplacés par O et/ou S.

[0040] Dans le cadre de l'invention, un « groupe hydrocarboné » désigne, à moins qu'il n'en soit spécifié autrement, une chaîne linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, saturée ou insaturée et ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène. Un groupe hydrocarboné peut donc désigner un groupe alkyle ou un groupe alkylène notamment.

[0041] Par groupe « alkylène », on entend un groupe alkyle divalent. Sauf précision contraire, un groupe alkylène peut être branché ou linéaire, cyclique ou acyclique.

[0042] Par groupe « alkylène glycol », on entend un groupe alkyle divalent et substitué par deux groupes OH. A titre d'exemples de groupes alkylène glycol, on peut citer les groupes éthylène glycol et propylène glycol notamment.

[0043] Par « alkoxy » et « aryloxy », on entend respectivement un groupe $-\text{O-alkyle}$ et $-\text{O-aryle}$.

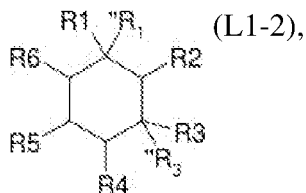
[0044] Par « acide gras », on entend un acide carboxylique aliphatique dont la chaîne hydrocarbonée comprend de 4 à 36 atomes de carbone, et typiquement de 6 à 28 atomes de carbone.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, L1 est choisi parmi les groupes suivants :

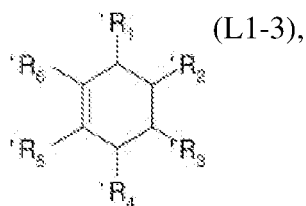
[0046] $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1),

[0047] $(\text{CH}_2)_m\text{-CH}(\text{CH}_2)_m\text{-(CH}_2)_m$ (L1-1'),

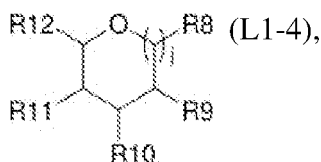
[0048] [Chem. 3]



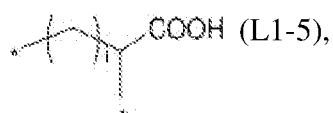
[0049] [Chem. 4]



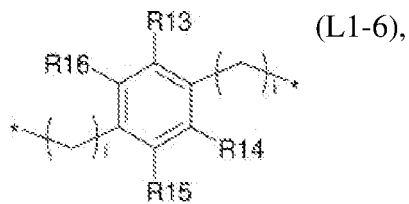
[0050] [Chem. 5]



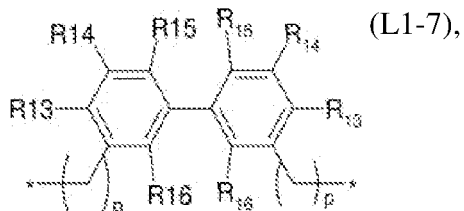
[0051] [Chem. 6]



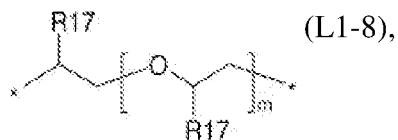
[0052] [Chem. 7]



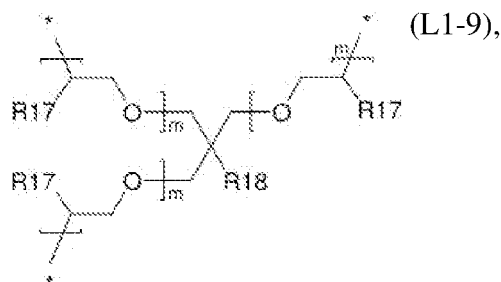
[0053] [Chem. 8]



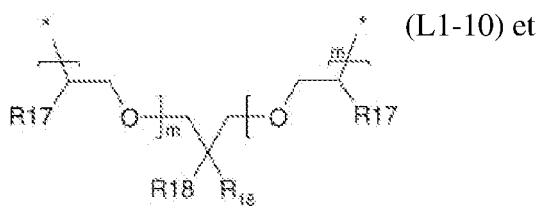
[0054] [Chem. 9]



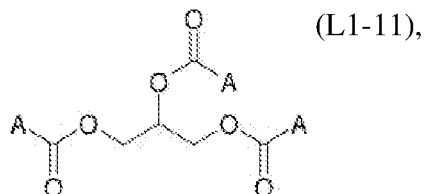
[0055] [Chem. 10]



[0056] [Chem. 11]



[0057] [Chem. 12]



[0058] avec :

- R1, R1', R1'', R2, R2', R3, R3', R3'', R4, R4', R5, R5', R6 et R6' identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O, CH₃-(CH₂)_iO, CH₃S, CH₃-(CH₂)_iS, (CH₂)_iS, (CH₂)_iCH(CH₃)S ou CH₃-(CH₂)_iCH(CH₃)S,

- R2 et R3 pouvant représenter ensemble un groupe
CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-CH(R7d) avec R7a, R7b, R7c et R7d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R1, R1'', R2, R3, R3'', R4, R5 et R6 et au moins deux groupes parmi R1', R2', R3', R4', R5' et R6' représentent (CH₂)_i,
- R8, R9, R10, R11 et R12 identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, O(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- R11 et R12 pouvant représenter ensemble un groupe O-
CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-(CH(R7d))_j, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R7a, R7b, R7c, R7d, R8, R9, R10, R11 et R12 représentent (CH₂)_i ou O(CH₂)_i,
- R13, R14, R15, R16, R13', R14', R15' et R16' identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH₃(CH₂)_k ou CH₃(CH₂)_kO,
- R17 représentant H ou CH₃(CH₂)_k,
- R18 et R18' représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH₃(CH₂)_k, CH₂[OCH₂CH₂]_mOH, ou CH₂[OCH₂CHCH₃]_mNHCOCOOH,
- A représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et dont un ou plusieurs CH₂ ont été remplacés par S,
- i représentant un nombre entier allant de 0 à 20,
- j représentant 0 ou 1,
- k représentant un nombre entier allant de 0 à 6,
- m, m' et m'' étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 1 à 500, et
- p représentant un nombre entier allant de 1 à 6.

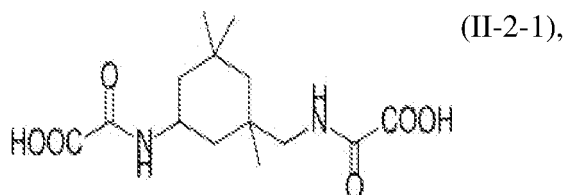
[0059] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-1 ou L1-1' avec m, m' et m'' étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de préférence de 1 à 20, de préférence de 1 à 14, et de préférence de 6 à 10. Selon ce mode de réalisation, x est de préférence égal à 2 ou 3, et avantageusement est égal à 2 lorsque L1 représente L1-1 ou égal à 3 lorsque L1 représente L1-1'. A titre d'exemples selon ce mode de réalisation, le poly acide oxamique (II) peut être tel que x = 2, L1 représentant (CH₂)_m avec i = 6 ou i = 10.

[0060] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-2.

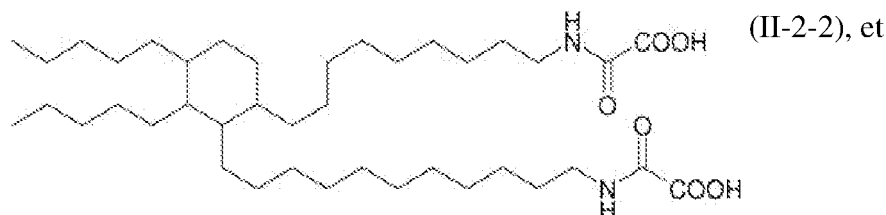
[0061] Selon une première variante préférée de ce mode de réalisation, L1-2 est tel que R1 représente (CH₂)_i, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_i, R1'' et R3'' représentent H, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_i, R2 représente H, (CH₂)_i, (CH₂)_iS, R3 représente H, (CH₂)_i, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_i, R4 représente H, CH₃, CH₃-(CH₂)_i ou (CH₂)_iCH(CH₃)S, R5 représente H ou (CH₂)_i et R6 re-

présente H. A titres d'exemples de poly acides oxamiques (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer les poly acides oxamiques suivants :

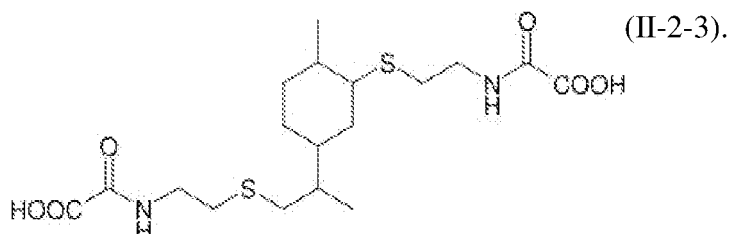
[0062] [Chem. 13]



[0063] [Chem. 14]

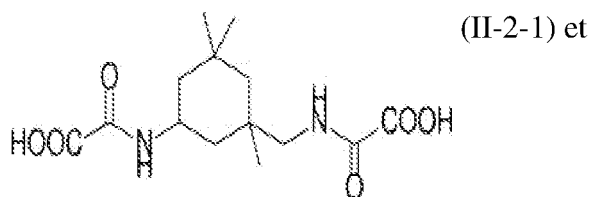


[0064] [Chem. 15]

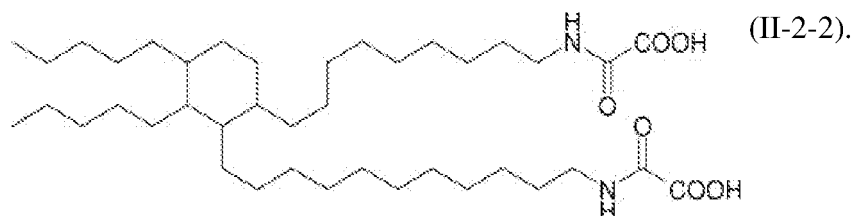


[0065] Selon une deuxième variante préférée de ce mode de réalisation, L1-2 est tel que R1, R1'', R2, R3, R3'', R4, R5 et R6 sont identiques ou différents et représentent indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_i. Selon ce mode de réalisation, x est de préférence égal à 2. A titres d'exemples de poly acides oxamiques (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer les poly acides oxamiques suivants :

[0066] [Chem. 16]



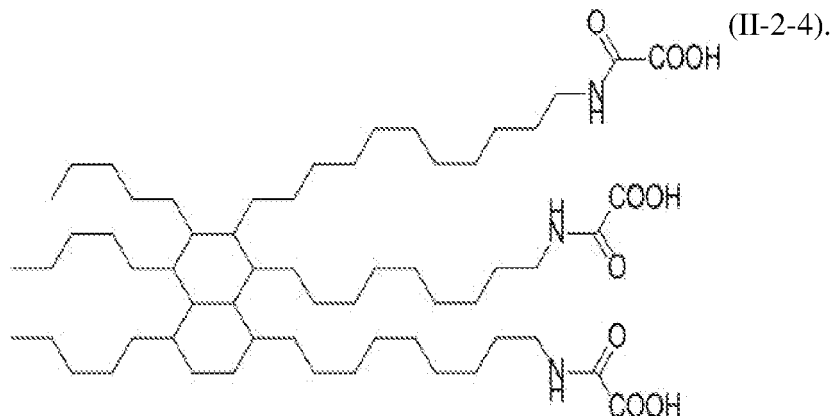
[0067] [Chem. 17]



[0068] Selon une troisième variante préférée de réalisation, L1-2 est tel que R1 et R6 représentent (CH₂)_i, R4 et R5 représentent CH₃ ou CH₃-(CH₂)_i, et R2 et R3 représentent ensemble un groupe CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-CH(R7d) avec R7a, R7b, R7c et

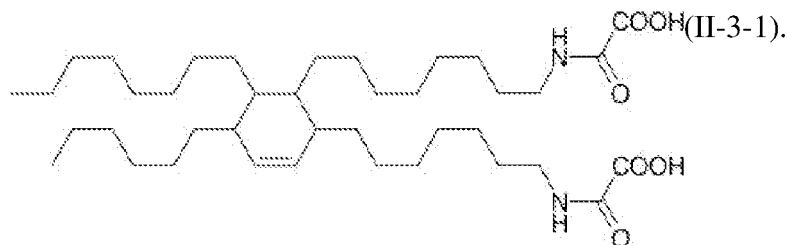
R7d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_i$, CH_3 , $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_i$, CH_3O ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_i\text{O}$, et de préférence H, $(\text{CH}_2)_i$, CH_3 , ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_i$. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique suivant :

[0069] [Chem. 18]



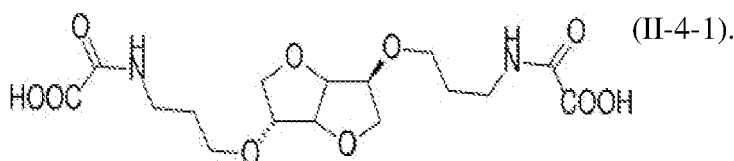
[0070] Selon un mode de réalisation, l'au moins un le poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-3. Selon ce mode de réalisation, R1', R2', R3', R4', R5' et R6' sont identiques ou différents et représentent de préférence indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_i$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_i$. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique suivant :

[0071] [Chem. 19]



[0072] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-4. Selon ce mode de réalisation, j représente de préférence 0. De préférence selon ce mode de réalisation, R11 et R12 représentent ensemble un groupe $\text{O}-\text{CH}(\text{R7a})-\text{CH}(\text{R7b})-\text{CH}(\text{R7c})-(\text{CH}(\text{R7d}))_j$, avec R7a, R7b, R7c et R7d tels que définis ci-dessus et j représentant 0 ou 1. De préférence, R8, R9 et R10 représentent H. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique suivant :

[0073] [Chem. 20]



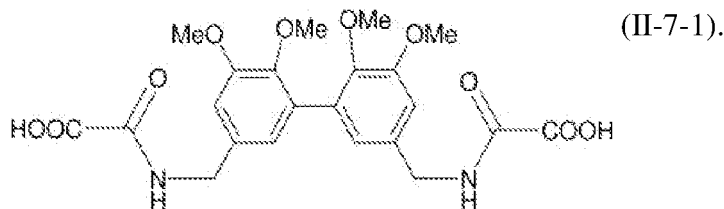
[0074] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1

représente L1-5. Selon ce mode de réalisation, i est avantageusement un nombre entier allant de 1 à 10, de préférence allant de 1 à 6, et en particulier égal à 4.

[0075] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-6. Selon ce mode de réalisation, R13, R14, R15 et R16 sont de préférence identiques ou différents et représentent indépendamment l'un de l'autre H ou $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_k$. Selon ce mode de réalisation, i est un nombre entier allant de préférence de 1 à 10, et notamment de 1 à 4. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique pour lequel R13, R14, R15 et R16 représentent chacun H et i est égal à 1.

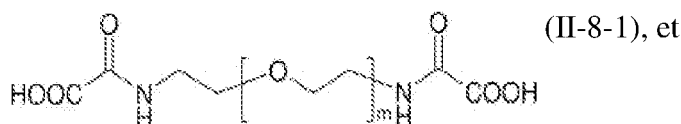
[0076] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-7. Selon ce mode de réalisation, R13, R14, R15, R16, R13', R14', R15' et R16' identiques ou différents et représentant de préférence indépendamment l'un de l'autre H, CH_3O ou $\text{CH}_3\text{(CH}_2)_k\text{O}$. De préférence, R13, R13', R16 et R16' représentent H. Selon ce mode de réalisation, p représente de préférence un nombre entier allant de 1 à 4. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique suivant :

[0077] [Chem. 21]

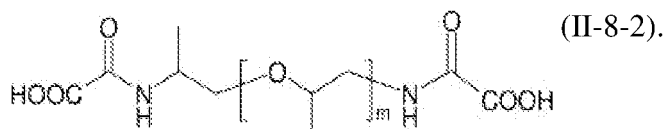


[0078] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-8. Selon ce mode de réalisation, R17 représente H ou $\text{CH}_3\text{(CH}_2)_k$, avec k allant de préférence de 0 à 4, et notamment de 0 à 2. A titre d'exemples de poly acides oxamiques (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer les poly acides oxamiques suivants :

[0079] [Chem. 22]



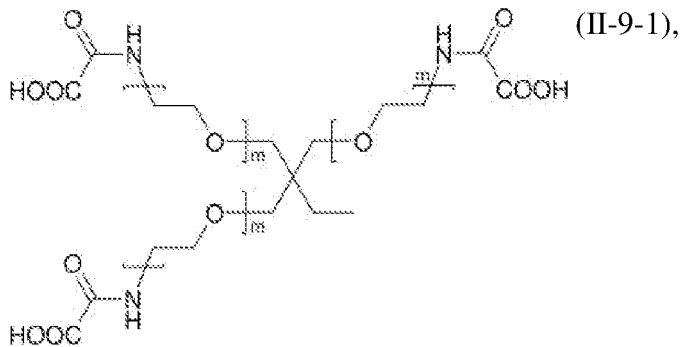
[0080] [Chem. 23]



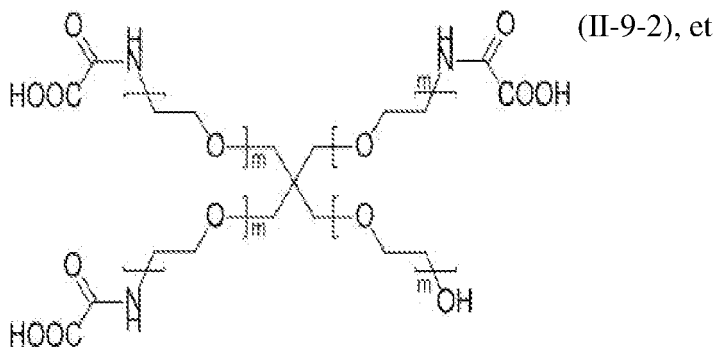
[0081] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-9. Selon ce mode de réalisation, R17 représente H ou $\text{CH}_3\text{(CH}_2)_k$ avec k étant un nombre entier allant de préférence de 0 à 4, plus préférentiellement de 0 à 2, et

en particulier étant égal à 0. Selon ce mode de réalisation, R18 représente de préférence H ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$ avec k allant de 0 à 4, de préférence de 0 à 2, et en particulier étant égal à 1, ou R18 représente $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CHCH}_3]_m\text{NHCOCOOH}$ ou $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OH}$. A titre d'exemples de poly acides oxamiques (II) selon ce mode de réalisation, on peut citer les poly acides oxamiques suivants :

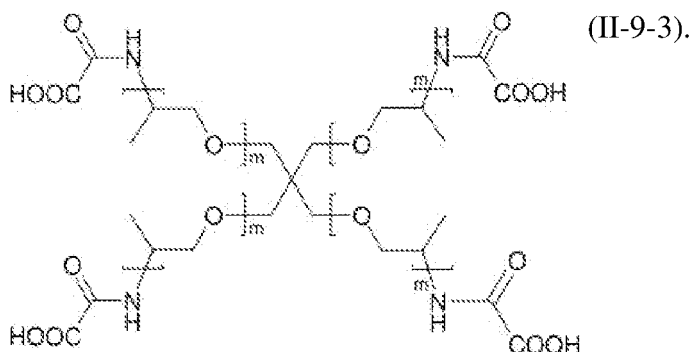
[0082] [Chem. 24]



[0083] [Chem. 25]



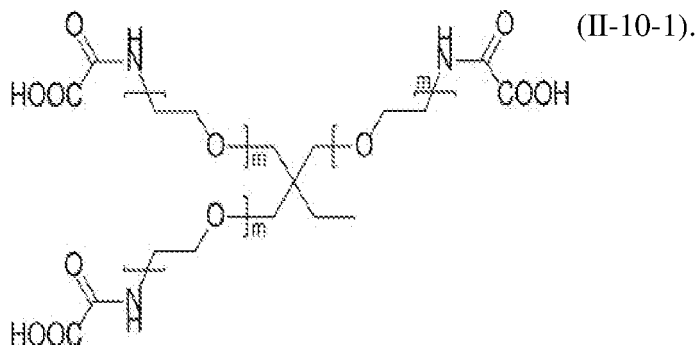
[0084] [Chem. 26]



[0085] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que L1 représente L1-10. Selon ce mode de réalisation, R17 représente H ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$ avec k étant un nombre entier allant de préférence de 0 à 4, plus préférentiellement de 0 à 2, et en particulier étant égal à 0. Selon ce mode de réalisation, R18 représente de préférence H ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$ avec k allant de 0 à 4, de préférence de 0 à 2, et en particulier étant égal à 1. Selon ce mode de réalisation, R18' représente de préférence H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$, ou $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OH}$. A titre d'exemple de poly acide oxamique (II)

selon ce mode de réalisation, on peut citer le poly acide oxamique suivant :

[0086] [Chem. 27]



[0087] Selon un mode de réalisation, l'au moins un acide poly oxamique est tel que L1 représente L1-11. Selon ce mode de réalisation, L1-11 peut représenter un triester d'acides gras éventuellement fonctionnalisés avec la cystéamine. Dans ce cas, les acides gras peuvent notamment être un acide gras saturé tel que l'acide stéarique, ou un acide gras insaturé fonctionnalisé avec de la cystéamine au niveau de la (des) double(s) liaison(s). Parmi les acides gras insaturés, on peut citer notamment l'acide oléique, l'acide palmitoléique, l'acide érucique et l'acide linoléique.

[0088] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'au moins un poly acide oxamique (II) est tel que le groupe L1 est choisi parmi les groupes L1-1, L1-1', L1-2, L1-6, L1-9 et L1-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L1-1 et L1-2.

[0089] Le polyuréthane (I) est préparé à partir d'au moins un polyol de formule (III). Selon un mode de réalisation particulier, le polyuréthane est préparé à partir d'un seul polyol (III). Selon un autre mode de réalisation particulier, le polyuréthane (III) est préparé à partir de deux polyols (III).

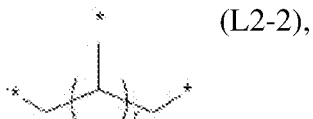
[0090] Le ou les polyols (III) comportent au moins deux fonctions hydroxyles, de préférence deux, trois, quatre, cinq ou six, et en particulier deux, trois ou quatre voire trois ou quatre. En d'autres termes, y représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence égal à 2, 3, 4, 5 ou 6, et en particulier 2, 3 ou 4, voire 3 ou 4.

[0091] Le ou les polyols est tel que L2 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et comportant au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ou au moins un hétérocycle aromatique ; ou un triester d'acides gras ; ou un di, tri ou tétra polyester de polyalkylène glycol.

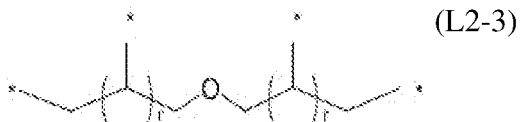
[0092] Selon un mode de réalisation préféré, L2 est choisi parmi les groupes suivants :

[0093] (CH₂)_t (L2-1),

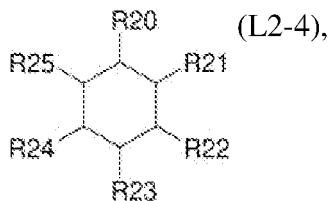
[0094] [Chem. 28]



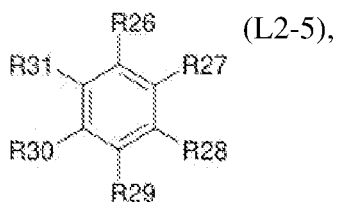
[0095] [Chem. 29]



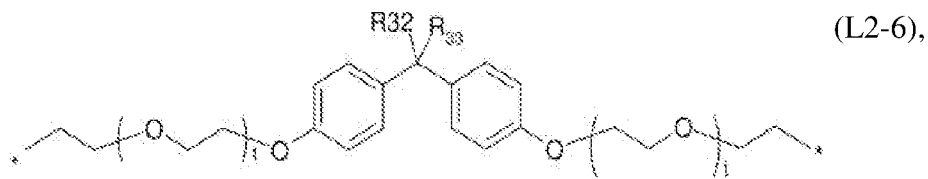
[0096] [Chem. 30]



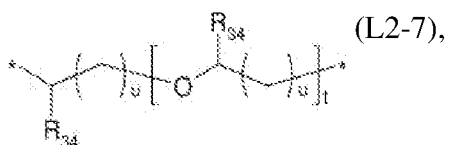
[0097] [Chem. 31]



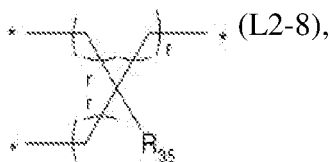
[0098] [Chem. 32]



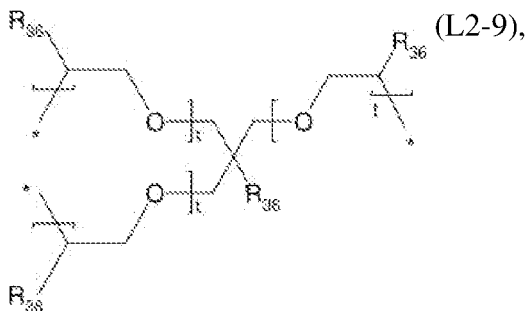
[0099] [Chem. 33]



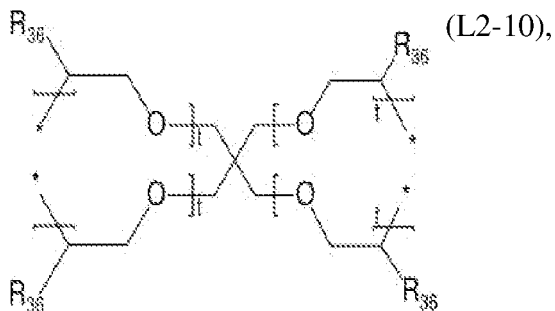
[0100] [Chem. 34]



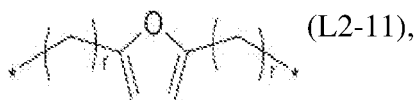
[0101] [Chem. 35]



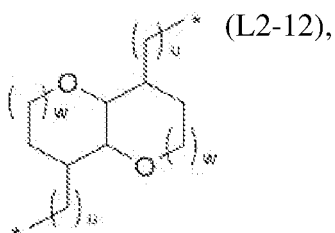
[0102] [Chem. 36]



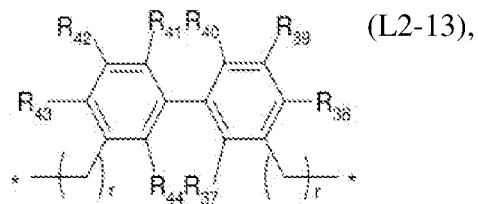
[0103] [Chem. 37]



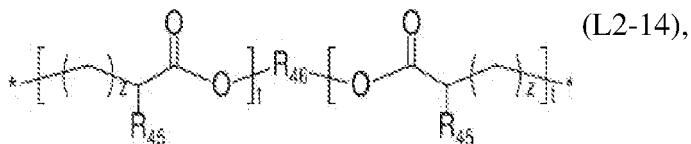
[0104] [Chem. 38]



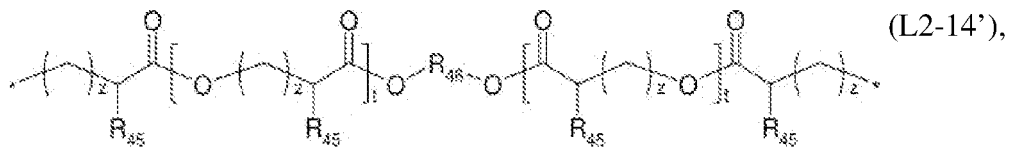
[0105] [Chem. 39]



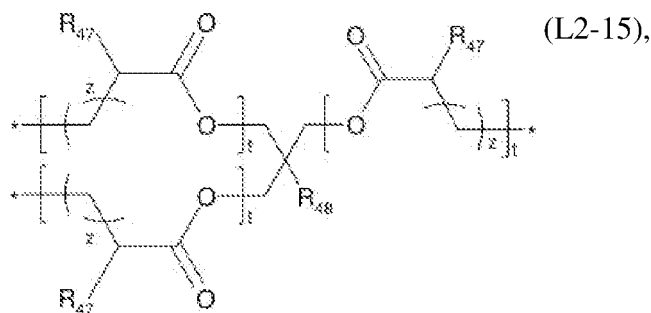
[0106] [Chem. 40]



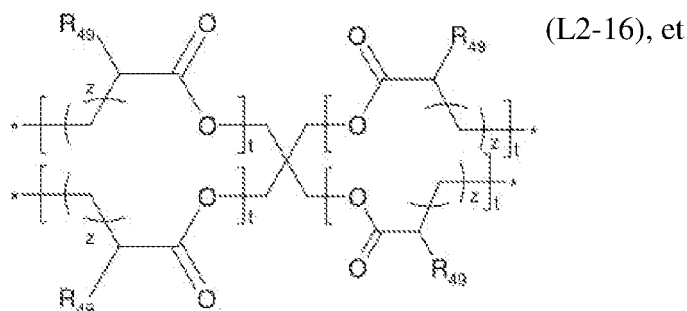
[0107] [Chem. 41]



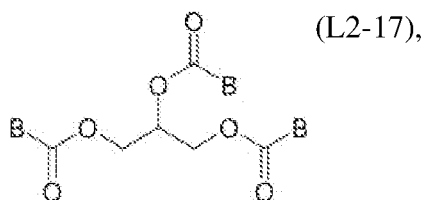
[0108] [Chem. 42]



[0109] [Chem. 43]



[0110] [Chem. 44]



[0111] avec :

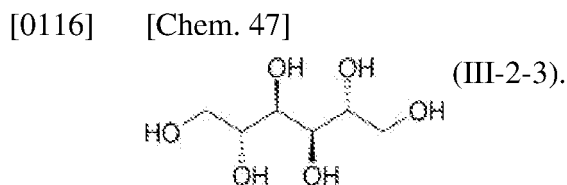
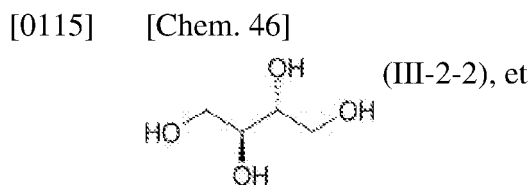
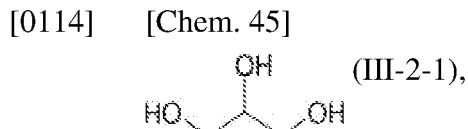
- R20, R21, R22, R23, R24 et R25 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_s, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_s,
- R21 et R22 pouvant représenter ensemble un groupe CH(R22a)-CH(R22b)-CH(R22c)-CH(R22d) avec R22a, R22b, R22c et R22d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_s, CH₃ ou CH₃-(CH₂)_s,
- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R20, R21, R22, R22a, R22b, R22c et R22d, R23, R24 et R25 représentent (CH₂)_s,
- R26, R27, R28, R29, R30 et R31 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_s, CH₃, CH₃-(CH₂)_s, O(CH₂)_s, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_sO, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R26, R27, R28, R29, R30 et R31 représentent (CH₂)_s ou O(CH₂)_s,
- R32, R33, R34, R36, R36', R45, R47, R48 et R49 représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r,
- R35 représentant CH₃, CH₃(CH₂)_r ou HO(CH₂)_r,
- R37, R38, R39, R40, R41, R42, R43 et R44 étant identiques ou différents et re-

présentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 , $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$, $\text{O}(\text{CH}_2)_s$, CH_3 O ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s\text{O}$,

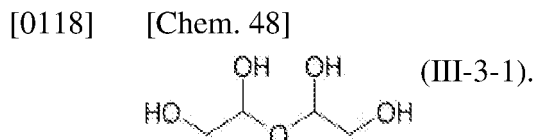
- R46 représentant $(\text{CH}_2)_r$, benzylène ou cyclohexylène,
- B représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et comportant au moins une double liaison,
- s représentant un nombre entier allant de 1 à 18,
- r représentant un nombre entier allant de 1 à 6,
- t représentant un nombre entier allant de 1 à 500,
- u représentant 0, 1, 2 ou 3,
- w représentant 0 ou 1,
- z représentant un nombre entier allant de 0 à 4.

[0112] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-1. Selon ce mode de réalisation, t représente un nombre entier allant de préférence de 1 à 18, de préférence de 1 à 12, et de préférence de 1 à 6. A titre d'exemple de polyol (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer l'éthylène glycol $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (c'est-à-dire $t = 2$).

[0113] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-2. Selon ce mode de réalisation, r est un nombre entier allant de préférence de 1 à 4, et de préférence est égal à 1, 2 ou 4. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

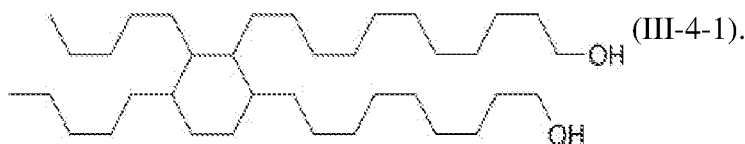


[0117] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-3. Selon ce mode de réalisation, r est un nombre entier allant de préférence de 1 à 4, et de préférence est égal à 1, 2 ou 3. A titre d'exemple de polyol (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer le polyol suivant :



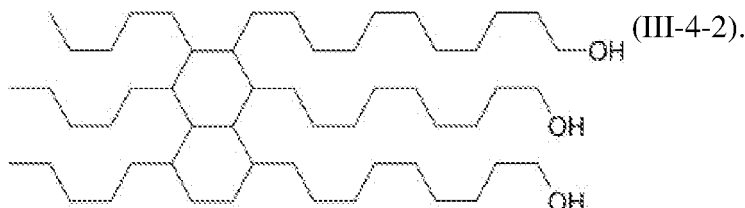
[0119] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-4. Selon une première variante préférée selon ce mode de réalisation, R20 et R21 sont identiques ou différents et représentent $(\text{CH}_2)_s$, et R22, R23, R24 et R25 sont identiques ou différents et représentent indépendamment l'un de l'autre H, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer le polyol suivant :

[0120] [Chem. 49]



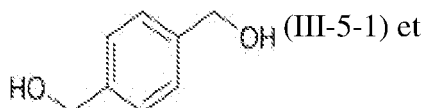
[0121] Selon une seconde variante préférée selon ce mode de réalisation, R20, R23, R24 et R25 sont identiques ou différents et représentent de préférence indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$, et R21 et R22 représentent ensemble un groupe $\text{CH}(\text{R}22\text{a})-\text{CH}(\text{R}22\text{b})-\text{CH}(\text{R}22\text{c})-\text{CH}(\text{R}22\text{d})$ avec R22a, R22b, R22c et R22d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer le polyol suivant :

[0122] [Chem. 50]

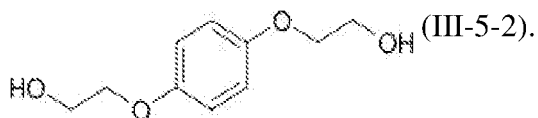


[0123] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-5. De préférence selon ce mode de réalisation, R26, R27, R28, R29, R30 et R31 représentent indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, ou $\text{O}(\text{CH}_2)_s$. Selon ce mode de réalisation, s représente de préférence un nombre entier allant de 1 à 12, de préférence de 1 à 6. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0124] [Chem. 51]



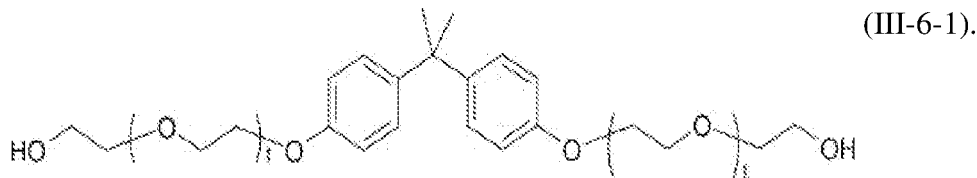
[0125] [Chem. 52]



[0126] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-6. Selon ce mode de réalisation, R32 et R33 représentent de préférence indé-

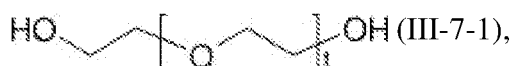
pendamment l'un de l'autre H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r, avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4. A titre d'exemple de polyol (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer le polyol suivant :

[0127] [Chem. 53]

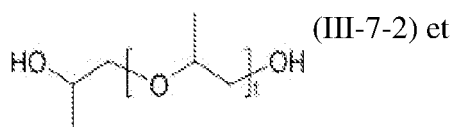


[0128] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-7. Selon ce mode de réalisation, R34 représente de préférence H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r avec r allant de 1 à 4. Selon ce mode de réalisation, u représente de préférence 1, 2 ou 3. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0129] [Chem. 54]



[0130] [Chem. 55]

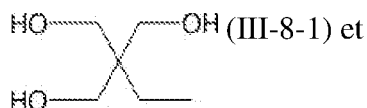


[0131] [Chem. 56]

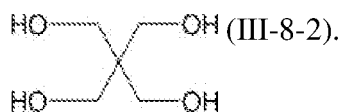


[0132] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-8. De préférence selon ce mode de réalisation, r représente un nombre entier allant de 1 à 4, et de préférence égal à 1 ou 2. Selon une première variante de ce mode de réalisation, R35 représente de préférence CH₃ ou CH₃(CH₂)_r avec r allant de préférence de 1 à 4, et mieux étant égal à 1 ou 2. Selon une deuxième variante de ce mode de réalisation, R35 représente HO(CH₂)_r, avec r représentant un nombre entier allant de préférence de 1 à 4, et en particulier égal à 1 ou 2. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0133] [Chem. 57]



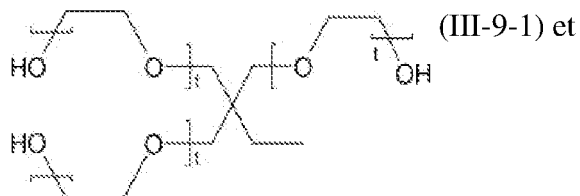
[0134] [Chem. 58]



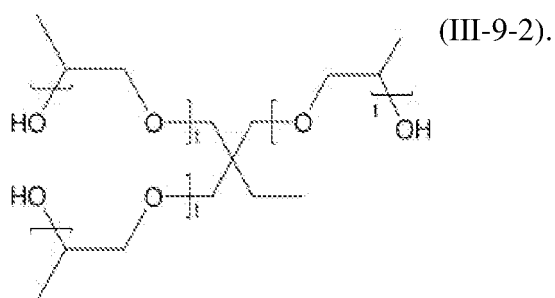
[0135] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente

L2-9. Selon ce mode de réalisation, R36 et R36' sont identiques ou différents et représentent de préférence indépendamment l'un de l'autre H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0136] [Chem. 59]

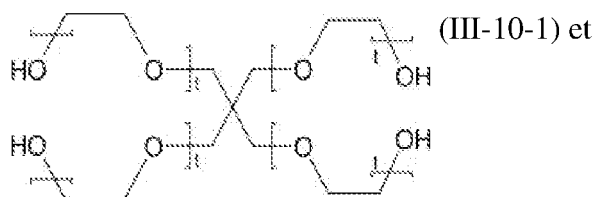


[0137] [Chem. 60]

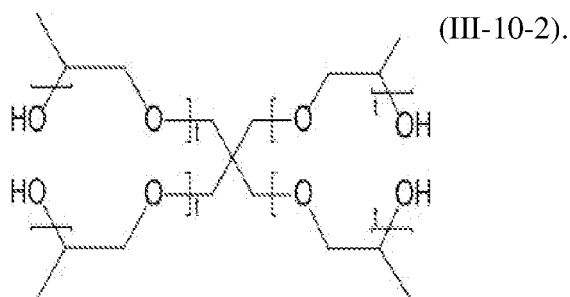


[0138] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-10. Selon ce mode de réalisation, R36 représente de préférence H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0139] [Chem. 61]



[0140] [Chem. 62]



[0141] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-11. Selon ce mode de réalisation, r représente de préférence un nombre entier allant

avec $R_{46} = (CH_2)_3$ (III-14-1)

$R_{46} = (CH_2)_4$ (III-14-2)

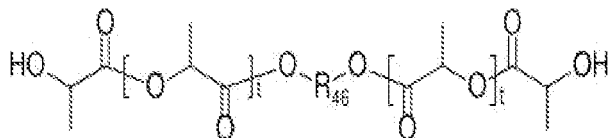
$R_{46} = (CH_2)_6$ (III-14-3)

$R_{46} = CH_2-Ph-CH_2$ (III-14-4)

$R_{46} = Cy$ (III-14-5).

- [0148] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-14'. Selon ce mode de réalisation, R_{45} représente de préférence H, CH_3 ou $CH_3(CH_2)_r$ avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4, et de préférence R_{45} représente CH_3 ou $CH_3(CH_2)_r$ avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4. Selon ce mode de réalisation, R_{46} représente de préférence $(CH_2)_r$ avec r étant égal à 3, 4 ou 6, benzylène ou cyclohexylène. Selon ce mode de réalisation, z représente de préférence 0. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

- [0149] [Chem. 66]



avec $R_{46} = (CH_2)_3$ (III-14'-1)

$R_{46} = (CH_2)_4$ (III-14'-2)

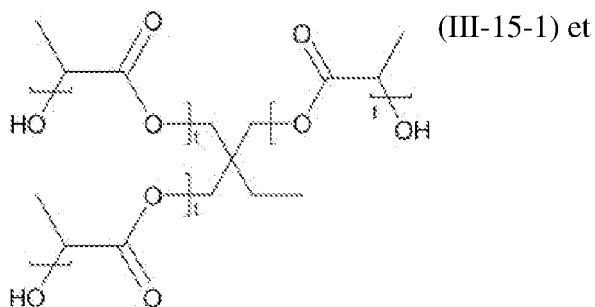
$R_{46} = (CH_2)_6$ (III-14'-3)

$R_{46} = CH_2-Ph-CH_2$ (III-14'-4)

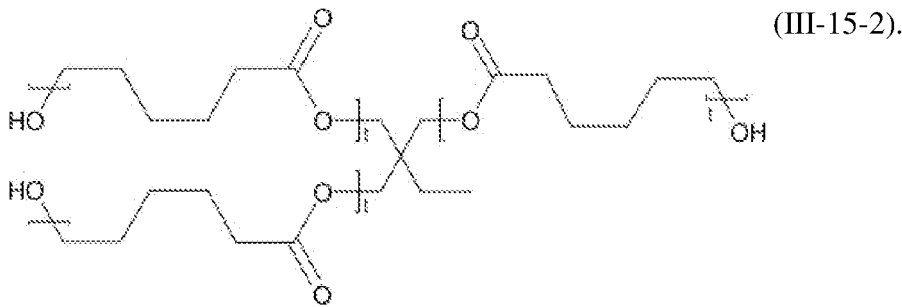
$R_{46} = Cy$ (III-14'-5)

- [0150] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-15. Selon ce mode de réalisation, R_{47} et R_{48} sont identiques ou différents et représentent H, CH_3 ou $CH_3(CH_2)_r$ avec r représentant de préférence un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence r étant égal à 1 ou 2. De préférence, z est égal à 0, 1 ou 4. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

- [0151] [Chem. 67]

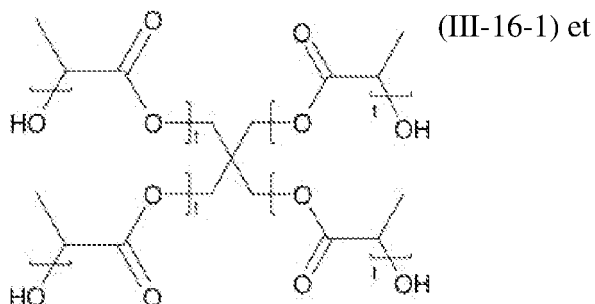


- [0152] [Chem. 68]

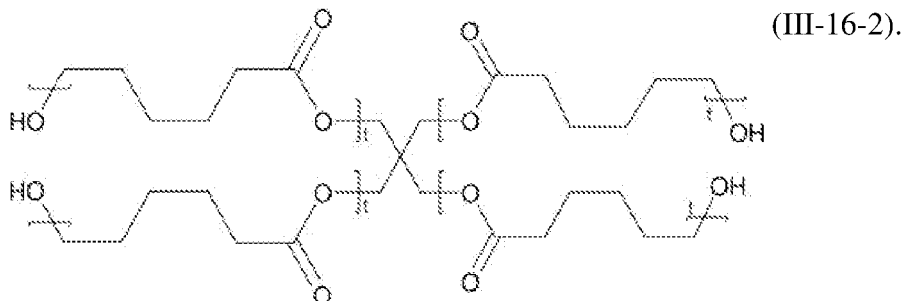


[0153] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-16. Selon ce mode de réalisation, R49 représente de préférence H, CH₃ ou CH₃(CH₂)_r, avec r représentant un nombre entier allant de 1 à 4, de préférence r étant égal à 1 ou 2. De préférence, z est égal à 0, 1 ou 4. A titre d'exemples de polyols (III) selon ce mode de réalisation, on peut citer les polyols suivants :

[0154] [Chem. 69]



[0155] [Chem. 70]



[0156] Selon un mode de réalisation, l'au moins un polyol (III) est tel que L2 représente L2-17. Selon ce mode de réalisation, L2-17 peut représenter un triester d'acides gras insaturés hydroxylés, c'est-à-dire comportant un substituant hydroxyle sur la chaîne carbonée. Selon ce mode de réalisation, les acides gras hydroxylés sont notamment choisis parmi l'acide ricinoléique, l'acide lesquerolic ou l'acide densipolique.

[0157] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'au moins un polyol est tel que le groupe L2 est choisi parmi les groupes L2-1, L2-2, L2-3, L2-4, L2-6, L2-8, L2-9 et L2-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L2-8 et L2-9.

[0158] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyuréthane (I) est préparé à partir d'un poly acide oxamique (II) comprenant deux ou trois fonctions acides oxamiques, et d'un ou deux polyols (III) comprenant chacun deux, trois ou

quatre fonctions hydroxyles, étant entendu que le nombre de fonctions acides oxamiques et le nombre de fonctions hydroxyles ne peuvent pas être tous les deux égaux à deux. En d'autres termes selon ce mode de réalisation, le polyuréthane (I) est préparé à partir d'un poly acide oxamique (II) avec $x = 2$ ou 3 , et d'un ou deux polyols (III) tels que pour chacun $y = 2, 3$ ou 4 , étant entendu que x et y ne peuvent pas être tous les deux égaux à 2 .

- [0159] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, $x = 2$ ou 3 et $y = 2, 3$ ou 4 , et de préférence $x = 2$ et $y = 3$ ou 4 .
- [0160] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique de formule (II) est tel que le groupe L1 est choisi parmi les groupes L1-1, L1-1', L1-2, L1-6, L1-9 et L1-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L1-1 et L1-2, et l'au moins un polyol (III) est tel que L2 est choisi parmi les groupes L2-1, L2-2, L2-3, L2-4, L2-6, L2-8, L2-9 et L2-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L2-8 et L2-9.
- [0161] Selon un mode de réalisation, l'au moins un poly acide oxamique de formule (II) est tel que $x = 2$ ou 3 et groupe L1 est choisi parmi les groupes L1-1, L1-2, L1-6, L1-9 et L1-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L1-1 et L1-2, et l'au moins un polyol (III) est tel que $y = 2, 3$ ou 4 et L2 est choisi parmi les groupes L2-1, L2-2, L2-3, L2-4, L2-6, L2-8, L2-9 et L2-10, tels que définis ci-dessus, et de préférence parmi L2-8 et L2-9, étant entendu que x et y ne sont pas tous les deux égaux à 2 .
- [0162] La réaction à l'étape a) est réalisée en présence d'un oxydant. Parmi les oxydants pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut notamment citer les oxydants iodés hypervalents tels que le bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène, le bis(acétoxy)iodobenzène (ou diacétate d'iodobenzène), l'hydroxybenziodoxole, et l'acétoxybenziodoxole.
- [0163] De préférence, le ratio molaire d'oxydant par rapport aux fonctions acides oxamiques (c'est-à-dire le ratio : nombre de moles d'oxydant/(x * nombre de moles d'acide oxamique)) va de 1 à $1,2$, et de préférence est égal à $1,1$.
- [0164] De préférence, le ratio fonctionnel acide oxamique : hydroxyle va de $0,8 : 1$ à $1,3 : 1$, de préférence de $0,9 : 1$ à $1,1 : 1$. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le ratio fonctionnel acide oxamique : hydroxyle est de $1,1 : 1$. On entend par ratio fonctionnel acide oxamique : hydroxyle, le ratio entre le nombre de fonctions acide oxamique du ou des poly acides oxamiques et le nombre de fonctions hydroxyles du ou des polyols. En d'autres termes, ce ratio est égal à $(x * \text{nombre de moles de poly acide(s) oxamique(s)}) / (y * \text{nombre de moles de polyol(s)})$.
- [0165] Selon un mode de réalisation particulier, la réaction à l'étape a) est réalisée en présence d'un tensioactif (IV). Lorsque le procédé est réalisé dans un réacteur fermé, le tensioactif est facultatif, des résultats satisfaisants étant obtenus avec ou sans tensioactif. Lorsque le procédé est réalisé en réacteur ouvert, il est plus avantageux que le

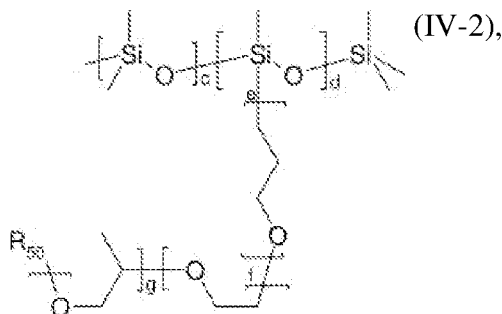
tensioactif soit présent, bien qu'il ne soit pas indispensable.

[0166] Le tensioactif (IV) est de préférence non ionique. Parmi les tensioactifs non ioniques pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer les tensioactifs siliconés, et notamment ceux de formules ci-dessous :

[0167] [Chem. 71]



[0168] [Chem. 72]



[0169] avec :

- R50 représentant OH, CH₃-(CH₂)_hO ou O(CO)(CH₂)_hCH₃ avec h représentant un nombre entier allant de 0 à 3,

- a, b, c, d, e, f et g étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 0 à 500, de préférence de 0 à 20.

[0170] De préférence, R50 représente OH.

[0171] Selon un premier mode de réalisation préféré, le tensioactif est de formule (IV-2) avec c = d = e = 1, f = 8, g = 0 et R50 = OH.

[0172] Selon un second mode de réalisation préféré, le tensioactif est de formule (IV-2) avec c = d = 10, e = 1, f = 8, g = 0 et R50 = OH.

[0173] Lorsque le tensioactif est présent, sa teneur est inférieure à 4% en poids, et va de préférence de 0,1% à 2% en poids, et de préférence de 0,2 à 1% en poids, par rapport au poids total du mélange réactionnel.

[0174] La réaction à l'étape a) entre l'au moins un poly acide oxamique et l'au moins un polyol génère notamment du dioxyde de carbone, qui est utilisé lors de l'étape de moussage du polyuréthane (I).

[0175] L'étape b) du procédé selon l'invention permet de faire mousser le polyuréthane (I) obtenu à l'étape a).

[0176] Avantagusement, l'étape de moussage est réalisée uniquement grâce au dioxyde de carbone généré lors de la synthèse du polyuréthane. Le dioxyde de carbone généré à l'étape a) est alors l'agent de moussage. Ainsi, avantagusement, la synthèse du polyuréthane (étape a)) et l'étape de moussage (étape b)) peuvent être réalisées de manière concomitante.

- [0177] Une étape optionnelle c), ultérieure à l'étape b), peut être réalisée afin de purifier la mousse de polyuréthane (I) obtenue en éliminant des sous-produits de réaction. Pour cela, la mousse de polyuréthane peut être chauffée et/ou mise sous pression réduite, à l'aide d'une étuve sous vide par exemple. Lorsque cette étape est réalisée, la mousse est de préférence chauffée à une température allant de 60 °C à 150 °C, de préférence de 80 °C à 130 °C, et/ou mise sous pression réduite. Cette étape n'est pas obligatoire.
- [0178] L'invention concerne également la mousse de polyuréthane (I) obtenue selon le procédé de l'invention. Cette mousse présente avantageusement des propriétés physico-chimiques comparables à celles obtenues par des procédés décrits dans l'art antérieur.
- [0179] En particulier, la mousse de polyuréthane (I) peut avoir une densité allant de 10 à 1000 kg.m⁻³, de préférence de 100 à 300 kg.m⁻³. La densité d correspond à la densité apparente de la mousse, c'est-à-dire le ratio de la masse m et du volume apparent V de la mousse. La masse m peut être mesurée avec une balance et le volume apparent V peut être déterminé en mesurant les dimensions de la mousse avec un pied à coulisse.
- [0180] La mousse de polyuréthane obtenue a une structure poreuse. Les cellules (ou pores) de la mousse de polyuréthane peuvent avoir un diamètre compris entre 0,1 mm et 2 mm, de préférence entre 0,2 mm et 1,5 mm, le diamètre étant mesuré à l'aide d'un microscope électronique à balayage à 50 Pa et 7.00 kV sur des coupes transverses à la direction d'expansion du matériau. Les cellules ou pores de la mousse de polyuréthane correspondent aux espaces vides de la mousse.

Exemples

- [0181] Neuf mousses de polyuréthane selon l'invention, PU1 à PU9, ont été préparées selon les procédés suivants.
- [0182] Procédé de synthèse de poly acides oxamiques :
- [0183] A une solution d'amine (10 mmol) dans le dichlorométhane (concentration : 0.3M) a été ajoutée la triéthylamine (11 mmol) à température ambiante. La solution a ensuite été refroidie à 0°C puis le chlorure d'éthyle oxalyle (11 mmol) a été ajouté goutte à goutte. La solution a ensuite lentement été ramenée à température ambiante sur une période de 4 à 6h tout en étant maintenue sous agitation. La réaction a ensuite été traitée avec une solution d'acide chlorhydrique (1 M, 20 mL) puis extraite au dichlorométhane (3 x 20 mL). Les phases organiques ont été combinées puis lavées avec une solution de chlorure de sodium saturée. La phase organique résultante a ensuite été séchée sur sulfate de sodium, filtrée puis concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu a été dissout dans un mélange de tétrahydrofurane (15 mL) et d'eau (5 mL). L'hydroxyde de lithium a ensuite été ajouté à la solution (50 mmol). Après 6 à 8h d'agitation, la solution a été lavée avec du dichlorométhane (3 x 30 mL). La phase

aqueuse a ensuite été acidifiée avec une solution de HCl (1 M). Le mélange obtenu a été extrait à l'acétate d'éthyle (3 x 30 mL). La phase organique résultante a été lavée avec une solution saturée de NaCl (30 mL) puis séchée sur Na₂SO₄. Le solvant a ensuite été évaporé sous pression réduite et le résidu a été recristallisé dans un mélange de dichlorométhane et hexane pour obtenir le produit désiré.

[0184] Procédé de synthèse de polyuréthane en réacteur ouvert :

[0185] Le(s) polyol(s) et le tensioactif ont été introduits dans un réacteur ouvert. L'oxydant et le poly acide oxamique ont été broyés et mélangés ensemble dans un réacteur séparé, et ensuite introduits dans le réacteur contenant le(s) polyol(s). Le mélange réactionnel a été mélangé à l'aide d'une spatule puis par une agitation magnétique. Le réacteur a été chauffé à une température de 80°C, 100 °C, 115 °C ou 130 °C, selon les réactifs. Le mélange réactionnel a été agité dès lors que le mélange réactionnel a atteint un état liquide homogène et que la mousse commence à se former. Lorsque la hauteur de la mousse était stable, celle-ci a été cuite pendant 2 heures à cette température. Une fois la cuisson finie, le réacteur a été refroidi à température ambiante (RT). La mousse est ensuite placée dans une étuve à vide à 60 °C pendant 5h.

[0186] Procédé de synthèse de polyuréthane en réacteur fermé :

[0187] Le(s) polyol(s) et le tensioactif ont été introduits dans un réacteur fermé. L'oxydant et l'acide polyoxamique ont été broyés et mélangés ensemble dans un réacteur séparé, et ensuite introduits dans le réacteur contenant le(s) polyol(s). Le mélange réactionnel a été mélangé à l'aide d'une spatule puis par une agitation magnétique. Le réacteur a été fermé puis chauffé à une température de 100 °C. Le mélange réactionnel a été agité dès lors que le mélange réactionnel a atteint un état liquide homogène. Lorsque la viscosité du mélange réactionnel est devenue importante, le réacteur a été ouvert. La mousse obtenue a été soumise à un vide dynamique pendant 5 minutes, puis a été cuite pendant 2 heures à 100 °C sous vide statique. Après que la cuisson ait été terminée, le réacteur a été refroidi à température ambiante (RT) avant son ouverture. La mousse est ensuite placée dans une étuve à vide à 60 °C pendant 5h.

[0188] Les compositions des mousses de polyuréthane sont détaillées dans le tableau 1 ci-dessous. Les pourcentages sont des pourcentages massiques par rapport au poids total des réactifs dans le mélange réactionnel.

[0189] [Tableaux1]

		PU1 m (g) %	PU2 m (g) %	PU3 m (g) %	PU4 m (g) %	PU5 m (g) %	PU6 m (g) %	PU7 m (g) %	PU8 m (g) %	PU9 m (g) %
Polyol	Triméthylpropane éthoxylé (CAS 50586-59-9)	1,217 g 38,4 %	0,730 g 26,8 %	0,243 g 10,6 %	1,217 g 38,4 %	1,217 g 37,1 %	1,217 g 37,1 %	1,217 g 38,4 %	1,217 g 38,4 %	1,217 g 38,4 %
	Pentaerythritol (CAS 115-77-5)	-	0,049 g 1,8 %	0,098 g 4,3 %	-	-	-	-	-	-
Poly acide oxamique	acide 2,2'-(hexane-1,6- diybis(szanediyl))bis(2-oxacetic)	0,521 g 16,5 %	0,521 g 19,1 %	0,521 g 22,7 %	0,521 g 16,5 %	-	-	0,521 g 16,5 %	0,521 g 16,5 %	0,521 g 16,5 %
	acide 2,2'-(décane-1,10- diybis(szanediyl))bis(2-oxacetic)	-	-	-	-	0,633 g 19,3 %	-	-	-	-
	acide 2'-((5-(carboxyformamido)- 1,3,3-triméthylcyclohexyl)méthyl)- amino)-2-oxacetic	-	-	-	-	-	0,629 g 19,2 %	-	-	-
oxydant	diacétate d'iodobenzène	1,417 g 44,7 %	1,417 g 52 %	1,417 g 61,9 %	1,417 g 44,7 %	1,417 g 43,2 %	1,417 g 43,3 %	1,417 g 44,7 %	1,417 g 44,7 %	1,417 g 44,7 %
tensioactif	poly(diméthylsiloxane) éthoxylé (CAS 67674-67-3)	0,012 g 0,4 %	0,008 g 0,3 %	0,012 g 0,5 %	0,012 g 0,4 %	0,012 g 0,4 %	0,012 g 0,4 %	0,012 g 0,4 %	0,012 g 0,4 %	-
	poly(diméthylsiloxane) éthoxylé (CAS 68937-54-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,012 g 0,4 %
	Température (°C)	115	100	100	100	100	100	130	80	100
	Réacteur	ouvert	ouvert	ouvert	fermé	ouvert	ouvert	ouvert	ouvert	ouvert
	Ratio fonctionnel acide oxamique : hydroxyle	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1	1,1 : 1

[0190] Les caractéristiques physico-chimiques des neuf mousses de polyuréthane ont été évaluées, et sont détaillées dans le tableau 2 ci-dessous. Le temps de moussage TM correspond au temps de formation et stabilisation de la mousse, c'est-à-dire le temps à partir duquel la hauteur maximale de mousse dans le réacteur est obtenue. La densité d correspond à la densité apparente de la mousse, c'est-à-dire le ratio de la masse m et du volume apparent V de la mousse. La masse m a été mesurée avec une balance et le volume apparent V a été déterminé en mesurant les dimensions de la mousse avec un pied à coulisse. La température de transition vitreuse T_g a été mesurée par DSC, à l'aide d'un appareillage DSC Q100 de TA Instruments. Pour chaque mousse de polyuréthane, deux cycles de chauffage de -75 °C à 200 °C , avec une rampe de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, ont été réalisés. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir du second cycle. La température de dégradation $T_{d5\%}$ correspond à la température à laquelle la mousse de polyuréthane perd 5% de sa masse initiale. La température de dégradation $T_{d5\%}$ a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée sur un appareillage TGA-Q500 de TA Instruments, sous atmosphère de diazote, en chauffant de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 600 °C . Les propriétés mécaniques sont déterminées en compression par DMA, à l'aide d'un appareillage DMA Q850 de TA Instruments, en mesurant la contrainte permettant d'atteindre 50% de déformation par rapport à la hauteur initiale des échantillons, avec une précontrainte de 0.02 N et une rampe de $100\%/min$. Les morphologies des cellules des mousses sont

évaluées grâce à un microscope électronique à balayage (SEM) FEI QUANTA 200 à 50 Pa et 7.00 kV sur des coupes transverses à la direction d'expansion du matériau. Les diamètres des cellules sont mesurés grâce au logiciel ImageJ et moyennés pour au minimum 100 cellules par échantillon.

[0191] [Tableaux2]

	TM (s)	d (kg m ⁻³)	T _g (°C)	T _{d5%} (°C)	Contrainte 50% (kPa)	Diamètre de cellule (mm)
PU1	240	165	-45,4	292	3,4	0,75
PU2	360	214	-35,9	247	7,6	0,37
PU3	550	223	-14,8	209	23,3	0,39
PU4	295	318	-44,9	288	89,4	0,33
PU5	260	152	-47,6	282	7,8	1,23
PU6	720	213	-33,2	277	2,2	0,85
PU7	180	156	-44,8	292	3,9	0,75
PU8	1120	272	-45,4	274	9,7	0,26
PU9	495	112	-46,8	282	0,9	0,90

[0192] Les caractéristiques physico-chimiques des neufs mousses de polyuréthane sont comparables à celles de mousses flexibles synthétisées par addition d'eau dans une formulation isocyanate-alcool traditionnelle.

[0193] Les T_g mesurées vont de -33,2 °C à -47,6 °C hormis pour PU3, ce qui est comparable à ce qui a été décrit dans la littérature pour des mousses de polyuréthane synthétisées à partir d'un propylène glycol et de toluène diisocyanate en présence d'un tensioactif siliconé (Armistead et al., *Journal of Applied Polymer Science*, **1988**, Vol. 35, pp. 601-629). La synthèse en réacteur ouvert ou fermé n'a pas d'influence sur la T_g de la mousse obtenue.

[0194] Les densités mesurées vont de 112 kg.m⁻³ à 318 kg.m⁻³. Des densités du même ordre de grandeur ont été rapportées dans la littérature pour des mousses de polyuréthanes synthétisées à partir de propylène glycol trifonctionnel et d'un mélange de de 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et de toluène diisocyanate (TDI), en présence d'un tensioactif siliconé (Gwon et al., *International Journal of Precision Engineering And Manufacturing*, **2015**, Vol. 16, No. 11, pp. 2299-2307).

[0195] Les diamètres des cellules des mousses PU1 à PU9 vont de 0,26 mm à 1,23 mm, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est décrit dans la littérature (Gwon et al., *International Journal of Precision Engineering And Manufacturing*, **2015**, Vol. 16, No. 11, pp. 2299-2307 ; Yi et al. ; *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 137 (46).

DOI: 10.1002/app.49510). La [Fig.1] est une photographie de PU2 permettant de visualiser l'aspect macroscopique de la mousse formée. La [Fig.2] montre la structure poreuse de la mousse PU2 observée au microscope à balayage électronique.

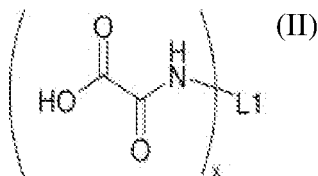
- [0196] La contrainte permettant d'atteindre 50% de déformation par rapport à la hauteur initiale des échantillons (contrainte_{50%}) pour les mousses préparées en réacteur ouvert va de 0,9 kPa à 23,3 kPa, ce qui est comparable à ce qui est décrit dans le document Yi et al. pour une déformation de 10%. Pour PU4 préparé en réacteur fermé, la contrainte_{50%} a été mesurée à 89,4 kPa.
- [0197] Le procédé selon l'invention permet donc d'obtenir des mousses ayant des propriétés comparables à celles obtenues par décarboxylation d'isocyanate en présence d'eau (i.e. l'une des méthodes de moussage usuelles des mousses de polyuréthane).

Revendications

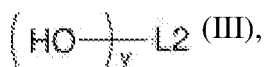
[Revendication 1]

Procédé de préparation d'une mousse de polyuréthane (I) caractérisé en ce qu'il comprend :

a) la réaction, en présence d'un oxydant et à une température allant de 60 à 150 °C, d'au moins un poly acide oxamique de formule (II) :



avec au moins un polyol de formule (III) :



pour générer *in situ* du dioxyde de carbone et au moins un poly-isocyanate,

dans laquelle :

- l'oxydant est un composé iodé hypervalent,
- L1 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et/ou S ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins une double liaison et/ou au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ; ou un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, comprenant un ou plusieurs substituants COOH ou polyéthylène glycol ; ou un triester d'acides gras dont un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et/ou S,
- L2 représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O ; ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, dans lequel un ou plusieurs CH₂ ont éventuellement été remplacés par O et comportant au moins un cycle aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles et/ou alkoxy ou au moins un hétérocycle aromatique; ou un triester d'acides gras ; ou un di, tri ou tétra polyester de polyalkylène glycol,
- x représente un nombre entier supérieur ou égal 2, et
- y représente un nombre entier supérieur ou égal à 2,
- étant entendu que l'un au moins de x ou de y est supérieur ou égal à 3, et

b) le moussage du polyuréthane (I) obtenu à l'étape a) en présence de dioxyde de carbone.

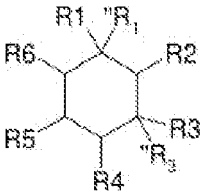
[Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel le dioxyde de carbone utilisé pour le moussage à l'étape b) est entièrement généré à l'étape a).

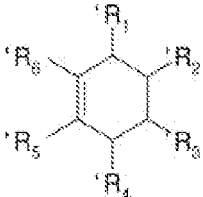
[Revendication 3] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les étapes a) et b) sont réalisés de manière concomitante.

[Revendication 4] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes selon lequel L1 est choisi parmi les groupes suivants :

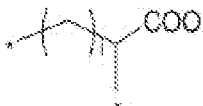
- $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1),

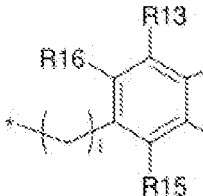
- $(\text{CH}_2)_m\text{-CH}(\text{CH}_2)_m\text{-(CH}_2)_m$ (L1-1'),

-  (L1-2),

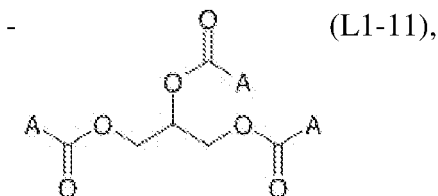
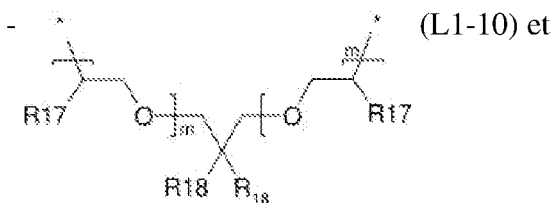
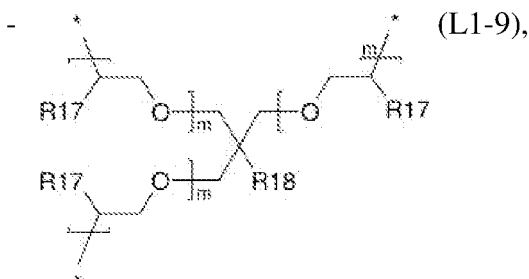
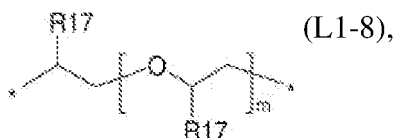
-  (L1-3),

-  (L1-4),

-  (L1-5),

-  (L1-6),

-  (L1-7),



avec :

- R1, R1', R1'', R2, R2', R3, R3', R3'', R4, R4', R5, R5', R6 et R6' identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O, CH₃-(CH₂)_iO, CH₃S, CH₃-(CH₂)_iS, (CH₂)_iS, (CH₂)_iCH(CH₃)S ou CH₃-(CH₂)_iCH(CH₃)S,
- R2 et R3 pouvant représenter ensemble un groupe CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-CH(R7d) avec R7a, R7b, R7c et R7d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R1, R1'', R2, R3, R3'', R4, R5 et R6 et au moins deux groupes parmi R1', R2', R3', R4', R5' et R6' représentent (CH₂)_i,
- R8, R9, R10, R11 et R12 identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, (CH₂)_i, CH₃, CH₃-(CH₂)_i, O(CH₂)_i, CH₃O ou CH₃-(CH₂)_iO,
- R11 et R12 pouvant représenter ensemble un groupe O-CH(R7a)-CH(R7b)-CH(R7c)-(CH(R7d))_j, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R7a, R7b, R7c, R7d, R8, R9, R10, R11 et R12 représentent (CH₂)_i ou O(CH₂)_i,
- R13, R14, R15, R16, R13', R14', R15' et R16' identiques ou

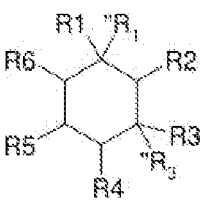
différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$ ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k\text{O}$,

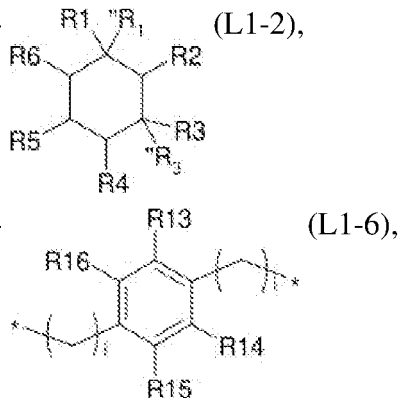
- R17 représentant H ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$,
- R18 et R18' représentant indépendamment l'un de l'autre H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_k$, $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_m\text{OH}$, ou $\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_m\text{NHCOCOOH}$,
- A représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et dont un ou plusieurs CH_2 ont été remplacés par S,
- i représentant un nombre entier allant de 0 à 20,
- j représentant 0 ou 1,
- k représentant un nombre entier allant de 0 à 6,
- m, m' et m'' étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 1 à 500, et
- p représentant un nombre entier allant de 1 à 6.

[Revendication 5] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel x est égal à 2 ou 3.

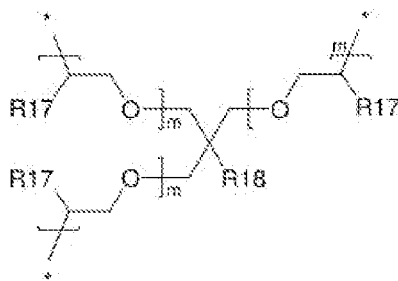
[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes selon lequel L1 est choisi parmi :

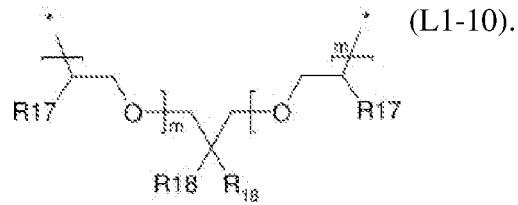
- $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1),
- $(\text{CH}_2)_m\text{-CH}(\text{CH}_2)_{m'}\text{-(CH}_2)_{m''}$ (L1-1'),

-  (L1-2),

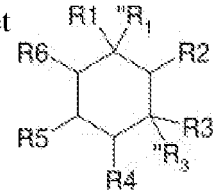


-  (L1-9), et



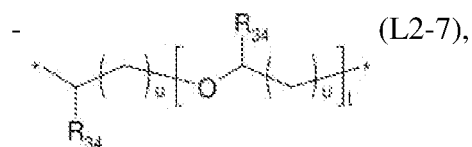
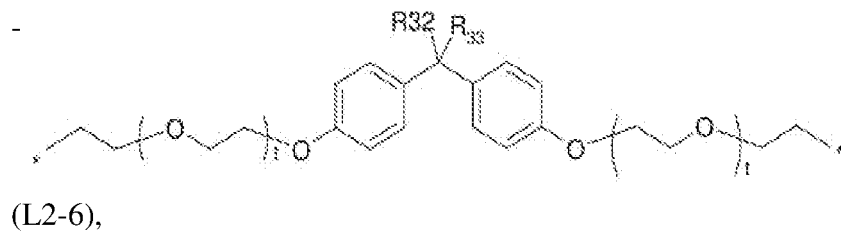
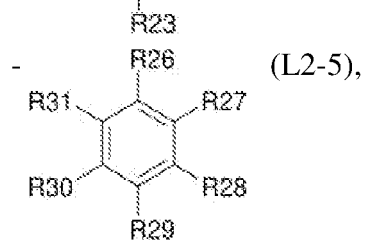
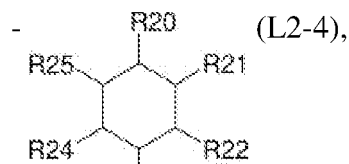
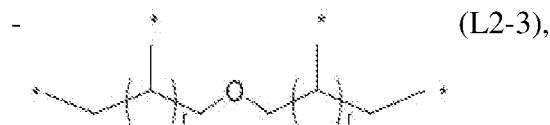
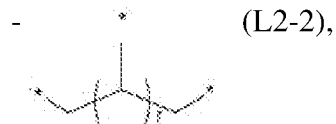


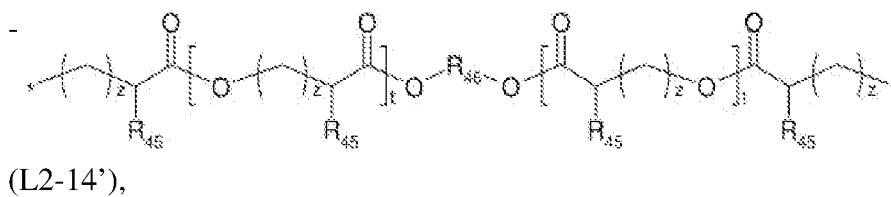
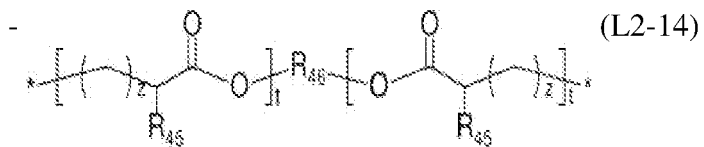
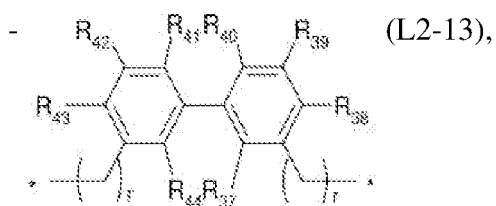
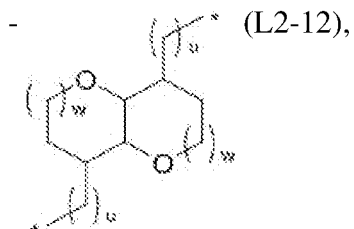
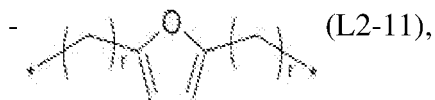
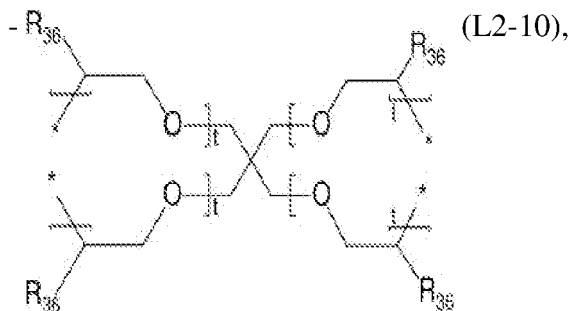
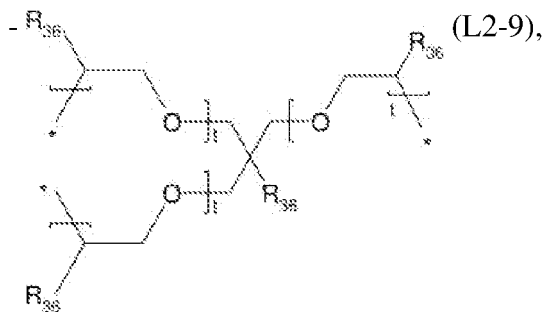
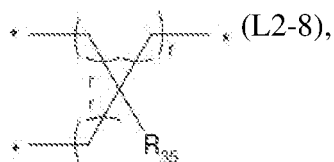
[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel L1 est choisi parmi : $(\text{CH}_2)_m$ (L1-1) et

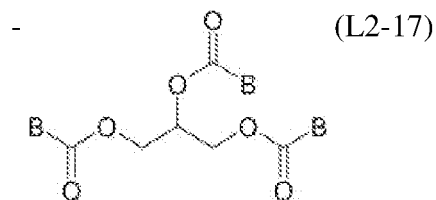
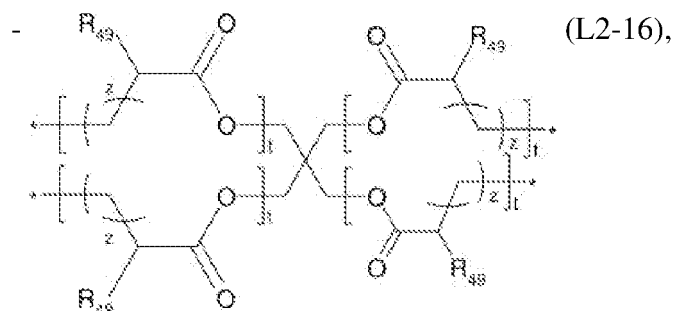
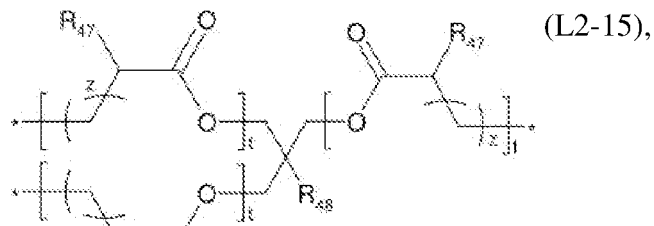


[Revendication 8] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel L2 est choisi parmi les groupes suivants :

- $(\text{CH}_2)_i$ (L2-1),







avec :

- R20, R21, R22, R23, R24 et R25 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$,

- R21 et R22 pouvant représenter ensemble un groupe $\text{CH}(\text{R22a})-\text{CH}(\text{R22b})-\text{CH}(\text{R22c})-\text{CH}(\text{R22d})$ avec R22a, R22b, R22c et R22d identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$,

- étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R20, R21, R22, R22a, R22b, R22c et R22d, R23, R24 et R25 représentent $(\text{CH}_2)_s$,

- R26, R27, R28, R29, R30 et R31 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH_3 , $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s$, $\text{O}(\text{CH}_2)_s$, CH_3O ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_s\text{O}$, étant entendu qu'au moins deux groupes parmi R26, R27, R28, R29, R30 et R31 représentent $(\text{CH}_2)_s$ ou $\text{O}(\text{CH}_2)_s$,

- R32, R33, R34, R36, R36', R45, R47, R48 et R49 représentant indépendamment l'un de l'autre H, CH_3 ou $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$,

- R35 représentant CH_3 , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r$ ou $\text{HO}(\text{CH}_2)_r$,

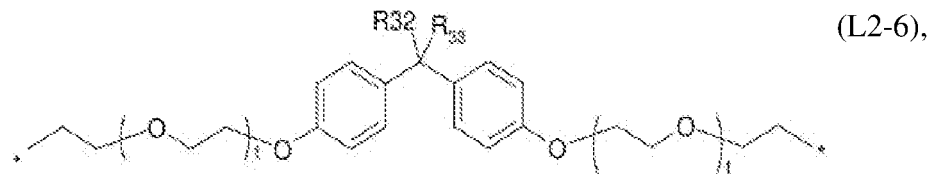
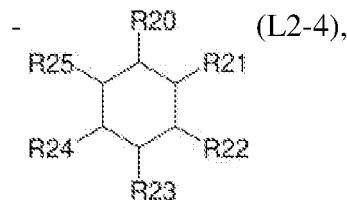
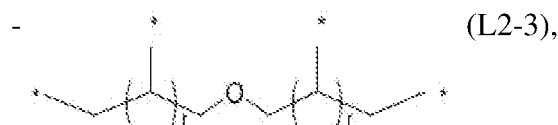
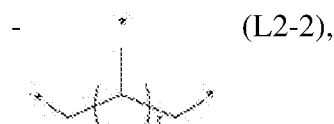
- R37, R38, R39, R40, R41, R42, R43 et R44 étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre H, $(\text{CH}_2)_s$, CH

- 3 , $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_s$, $\text{O(CH}_2)_s$, CH_3O ou $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_s\text{O}$,
 - R46 représentant $(\text{CH}_2)_r$, benzylène ou cyclohexylène,
 - B représentant une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, et comportant au moins une double liaison,
 - s représentant un nombre entier allant de 1 à 18,
 - r représentant un nombre entier allant de 1 à 6,
 - t représentant un nombre entier allant de 1 à 500,
 - u représentant 0, 1, 2 ou 3,
 - w représentant 0 ou 1,
 - z représentant un nombre entier allant de 0 à 4.

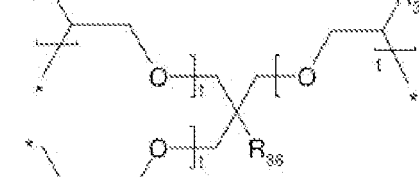
[Revendication 9] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel y est égal à 3 ou 4.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes selon lequel L2 est choisi parmi :

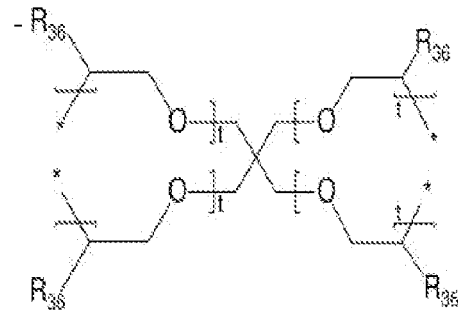
- $(\text{CH}_2)_t$ (L2-1),



(L2-9), et

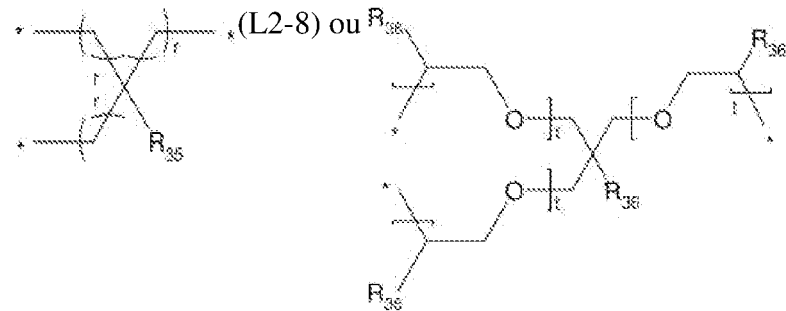


(L2-10).



[Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes selon lequel L2 représente :

(L2-8) ou (L2-9).

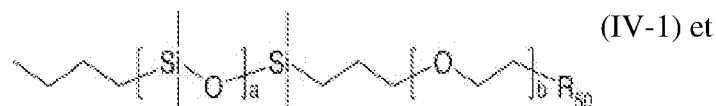


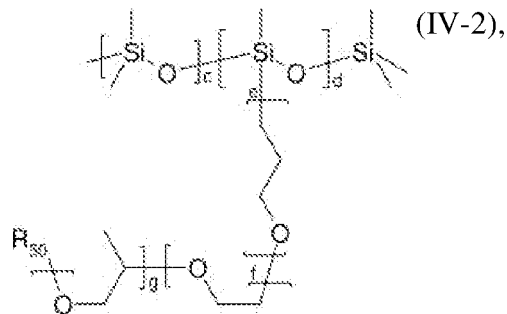
[Revendication 12] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel l'oxydant est choisi parmi bis(trifluoroacétoxy)iodobenzène, bis(acétoxy)iodobenzène, hydroxybenziodoxole, et acétoxybenziodoxole.

[Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape c), ultérieure à l'étape b), de purification de la mousse de polyuréthane (I), de préférence par chauffage et/ou sous pression réduite.

[Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon lequel la réaction entre l'au moins un poly acide oxamique et l'au moins un polyol est réalisée en présence d'un tensioactif (IV) non ionique.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication précédente selon lequel le tensioactif (IV) est choisi parmi :





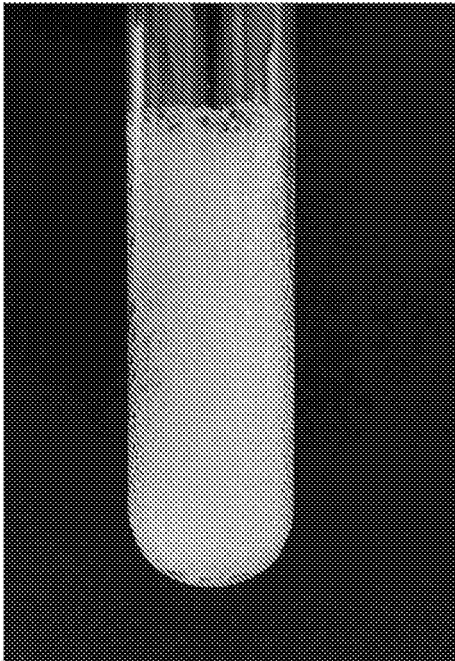
avec :

- R50 représentant OH, CH₃-(CH₂)_hO ou O(CO)(CH₂)_hCH₃ avec h représentant un nombre entier allant de 0 à 3,

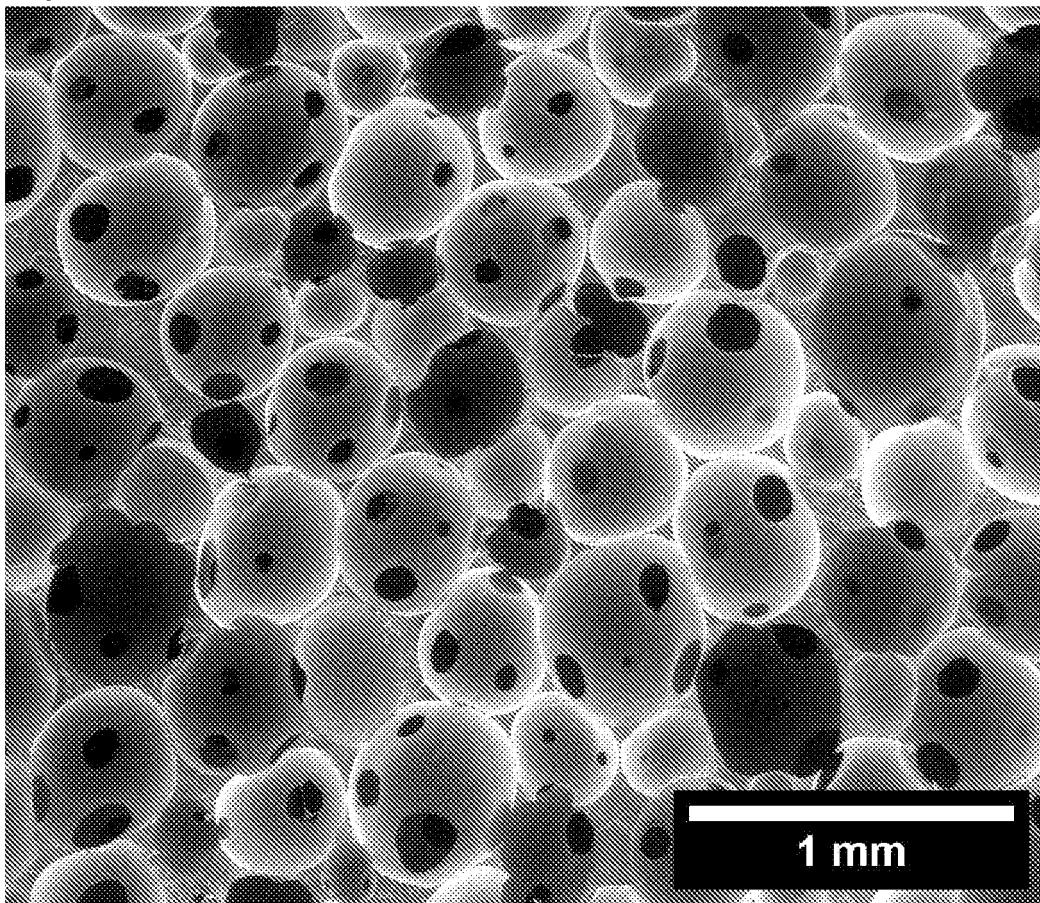
- a, b, c, d, e, f et g étant identiques ou différents et représentant indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 0 à 500.

- [Revendication 16] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes réalisé dans un réacteur fermé et sous pression réduite.
- [Revendication 17] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 réalisé dans un réacteur ouvert.
- [Revendication 18] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mousse de polyuréthane (I) est purifiée par une étape de chauffage et/ou sous pression réduite.
- [Revendication 19] Mousse de polyuréthane obtenue selon le procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 20] Mousse de polyuréthane selon la revendication précédente dont la densité va de 10 à 1000 kg.m⁻³, de préférence de 100 à 300 kg.m⁻³, la densité étant le ratio de la masse de la mousse mesurée avec une balance, et du volume apparent de la mousse déterminé en mesurant les dimensions de la mousse avec un pied à coulisse.
- [Revendication 21] Mousse de polyuréthane selon la revendication 19 ou 20 ayant des cellules dont le diamètre est compris entre 0,1 mm et 2 mm, de préférence entre 0,2 mm et 1,5 mm, le diamètre étant mesuré à l'aide d'un microscope électronique à balayage à 50 Pa et 7.00 kV sur des coupes transverses à la direction d'expansion du matériau.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

PAWAR GOVIND GOROBA ET AL: "Visible-light photocatalyzed oxidative decarboxylation of oxamic acids: a green route to urethanes and ureas",

CHEMICAL COMMUNICATIONS, [Online]

vol. 54, no. 67,

1 janvier 2018 (2018-01-01), pages

9337-9340, XP055970856,

UK

ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C8CC05462B

internet

Extrait de l'Internet:

URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/cc/c8cc05462b>>

[extrait le 2022-10-12]

LISZKOWSKA JOANNA ED - SOHN DAEWON ET AL:

"The use of citric acid in the production

of polyols for rigid PUR-PIR foams",

POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG,

DE,

vol. 74, no. 1, 20 juin 2016 (2016-06-20),

pages 283-305, XP036126085,

ISSN: 0170-0839, DOI:

10.1007/S00289-016-1705-4

[extrait le 2016-06-20]

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT