

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1002597A3

NUMERO DE DEPOT : 8801308

Classif. Internat.: C08F C08G

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 09 Avril 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 17 Novembre 1988 à 15h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NEW CARBOCHIMIQUE S.A.
avenue de Broqueville 12, 1150 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de
Livourne 7 - B-1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COPOLYMERES PRESTABILISANTS ET STABILISANTS GREFFES, LEUR PREPARATION, PROCEDE D'OBTENTION DE DISPERSIONS DE POLYMERES-POLYOLS ET PROCEDE D'OBTENTION DE MOUSSES DE POLYURETHANNE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 09 Avril 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

"Copolymères préstabilisants et stabilisants greffés, leur préparation, procédé d'obtention de dispersions de polymères-polyols et procédé d'obtention de mousses de polyuréthane".

La présente invention est relative à des copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" et stabilisants greffés en "double peigne", à leur procédé de préparation, à un procédé d'obtention de dispersions de polymères-polyols à partir de ces copolymères
5 "en double peigne" et aux dispersions ainsi obtenues ainsi qu'à un procédé d'obtention de mousses de polyuréthane à partir de ces dispersions et aux mousses ainsi obtenues.

Les polyuréthanes constituent une classe de matières plastiques trouvant des applications très diversifiées, notamment
10 sous forme de mousses souples ou rigides, d'élastomères, de vernis, etc. On les produit par réaction de diisocyanates ou de polyisocyanates avec des composés renfermant des atomes d'hydrogène actifs, généralement des composés polyhydroxylés ou polyols du type polyéthers ou polyesters hydroxylés.

15 Les caractéristiques physiques et chimiques des polyuréthanes dépendent du choix des réactifs et des conditions de réaction. Dans le cas particulier des mousses souples de polyuréthane, l'on cherche à obtenir en même temps des caractéristiques de grande dureté et de haute élasticité, c'est-à-dire offrir la "portance"
20 et le confort que réclame l'utilisateur. Les propriétés de portance des mousses souples de polyuréthane peuvent être améliorées en utilisant dans leur préparation, comme composants polyhydroxylés, des dispersions de polymères-polyols obtenues par polymérisation in situ d'un ou de plusieurs monomères insaturés dans un polyol. La
25 polymérisation in situ des monomères insaturés dans le polyol est effectuée en présence d'un catalyseur à radicaux libres et conduit à la formation d'un mélange de polymères dans le polyol dans lequel une partie du polymère est liée chimiquement au polyol par greffage.

La préparation de ces polymères-polyols et leur
30 utilisation dans la fabrication de polyuréthanes ont fait l'objet de

nombreux brevets et divers produits sont commercialisés. On a développé surtout des polymères-polyols préparés par copolymérisation in situ dans un polyol de mélanges d'acrylonitrile et de styrène. L'acrylonitrile possède, en effet, une aptitude marquée au greffage tandis que le styrène a une bonne réactivité vis-à-vis de l'acrylonitrile et possède une bonne efficacité en ce qui concerne l'amélioration des propriétés de portance des mousses. La préparation de polymères-polyols de ce type est décrite par exemple dans les brevets belges n° 788.115 et 818.680 d'Union Carbide Corporation.

L'obtention de dispersions stables de polymères-polyols à base de monomères insaturés, comme l'acrylonitrile et le styrène, présente certaines difficultés. Il est bien connu que l'acrylonitrile, s'il contribue par sa tendance marquée au greffage à la stabilité des dispersions, a cependant l'inconvénient, lorsqu'il est utilisé en quantité majeure, d'être responsable du jaunissement des mousses de polyuréthane. On peut éviter ce jaunissement en diminuant la quantité d'acrylonitrile par rapport au styrène. Toutefois, la stabilité des dispersions diminue quand on augmente la proportion de styrène par rapport à l'acrylonitrile et il n'est pas possible d'obtenir des dispersions de bonne stabilité en utilisant des quantités élevées de styrène.

Pour résoudre ce problème de la stabilité des dispersions de polymères-polyols tout en évitant le phénomène de jaunissement des mousses de polyuréthane, différentes solutions ont été proposées, notamment :

- la copolymérisation in situ dans un polyol non saturé en bout de chaînes ou "macromonomère";
- la copolymérisation in situ dans un polyol en présence d'une petite quantité d'un polyol greffé préformé.

Le premier de ces procédés est décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.823.201, 4.454.255 et 4.458.038 (BASF WYANDOTTE). On y utilise comme polyol non saturé (ou "macromonomère") un produit de réaction d'un polyéther-polyol avec l'acide maléique, l'anhydride maléique et l'acide fumarique. Il se produit, au cours de la copolymérisation in situ d'acrylonitrile et de styrène dans ce polyol, des réactions de copolymérisation entre ces monomères

et les groupements insaturés du polyol, ce qui augmente la stabilité des dispersions.

Le second procédé fait l'objet notamment du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.148.840 (Union Carbide). On y revendique la préparation de polymères-polyols par polymérisation in situ d'un ou de plusieurs monomères insaturés dans un polyol, de préférence de faible masse moléculaire, en présence d'une petite quantité d'un polymère-polyol préformé. Le polymère-polyol préformé, dont la viscosité ne dépasse pas 40.000 mPa.s à 25°C, est obtenu par polymérisation in situ d'un ou de plusieurs monomères insaturés dans un second polyol, de préférence de masse moléculaire élevée. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions stables à teneurs élevées en polymères tout en donnant la possibilité d'augmenter le rapport styrène/acrylonitrile, ce qui réduit le phénomène de jaunissement des mousses.

Ces procédés présentent, toutefois, l'inconvénient de ne pas utiliser de stabilisants extrêmement spécifiques, c'est-à-dire de stabilisants faits sur mesure pour les polyols à renforcer.

C'est ainsi que, suivant la présente invention, on peut préparer des dispersions stables de polymères-polyols en formant, comme stabilisants dans leur préparation, certains copolymères spécifiques greffés en "double peigne" au départ de copolymères précurseurs renfermant, en distribution statistique, des groupes oxyalkylés et des groupes favorisant le greffage radicalaire.

Un des buts de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités par la préparation de copolymères stabilisants greffés en "double peigne" spécifiques ainsi qu'en leur utilisation dans la préparation de dispersions stables de polymères-polyols destinées à la fabrication de polyuréthannes. La spécificité est obtenue par la formation d'un copolymère préstabilisant en "simple peigne" au cours de la synthèse du polyol lui-même; le stabilisant en "double peigne" résulte du greffage de ce copolymère en "simple peigne" lors de la préparation de la dispersion.

A cet effet, on prévoit, suivant la présente invention, des copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" comprenant le produit de la réaction in situ d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés renfermant au moins un monomère monoinsaturé

exempt de fonctions alcoxytables et un monomère insaturé à fonction alcoxytable, d'un prépolyol de faible masse moléculaire et d'un catalyseur de polymérisation, ainsi qu'un agent d'alcoxylation du produit de réaction précité choisi dans le groupe comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges.

Avantageusement, le mélange de monomères renferme au moins un monomère favorisant le greffage radicalaire.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la proportion pondérale du mélange de monomères est de l'ordre de 1 à 75 %, et de préférence de l'ordre de 20 à 60 % par rapport au prépolyol.

Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le mélange de monomères éthyléniquement insaturés comprend environ, pour 100 moles de monomère monoinsaturé exempt de fonctions alcoxytables, de 1 à 20 moles de monomère insaturé à fonction alcoxytable et de 1 à 25 moles de monomère favorisant le greffage radicalaire.

L'invention concerne également un procédé de préparation de ces copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne".

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend la copolymérisation in situ du mélange de monomères éthyléniquement insaturés dans le prépolyol de faible masse moléculaire en présence du catalyseur de polymérisation de manière à former un copolymère précurseur insaturé, à fonction alcoxytable en solution dans le prépolyol, l'alcoxylation dudit copolymère précurseur et du prépolyol en présence d'un catalyseur basique de manière à obtenir un mélange de réaction formé d'un copolymère greffé en "simple peigne" en solution dans un polyol et la neutralisation du mélange de réaction par un acide permettant de transformer le catalyseur basique en un sel neutre.

L'invention concerne également des dispersions stables de polymères-polyols ainsi que leur procédé de préparation.

Ces dispersions stables de polymère-polyol comprennent le produit de réaction in situ d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé dans le polyol, d'un copolymère préstabilisant greffé "en simple peigne" tel que défini et/ou préparé ci-dessus et d'un amorceur de polymérisation.

Leur procédé de préparation est, quant à lui, caracté-
risé en ce qu'il comprend la polymérisation in situ d'au moins un mono-
mère éthyléniquement insaturé dans le polyol en présence du copolymère
greffé préstabilisant en "simple peigne", en présence de l'amorceur
5 de polymérisation et, éventuellement, d'une quantité supplémentaire
de polyol, le monomère insaturé étant, sous l'effet de l'amorceur,
polymérisé en particules insolubles et partiellement greffé sur le
copolymère préstabilisant en "simple peigne" dans le polyol et produisant
un copolymère greffé "en double peigne" assurant la stabilisation
10 de la dispersion ainsi obtenue.

Suivant un mode de réalisation avantageux de l'in-
vention, on utilise environ 1 % à environ 45 %, et de préférence
environ 5 % à environ 30 % en poids de copolymère greffé préstabilisant
en "simple peigne" par rapport au poids total de monomère insaturé
15 et de polyol.

La présente invention concerne également ces dis-
persions stables de polymères-polyols ainsi que la préparation de mousses
de polyuréthane préparées au départ de ces dispersions de polymères-
polyols, d'eau, de catalyseurs, d'agents tensioactifs et de polyisocyanate.
20 L'invention concerne également les mousses de polyuréthane ainsi
obtenues.

D'autres détails et particularités de l'invention res-
sortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple non
limitatif de quelques formes de réalisation particulières de l'invention.

25 Comme on l'a déjà signalé précédemment, les
copolymères greffés préstabilisants en "simple peigne" de la présente
invention sont obtenus par la réaction ou copolymérisation in situ
dans un prépolyol de faible masse moléculaire, d'un mélange de mono-
mères éthyléniquement insaturés renfermant au moins un monomère
30 monoinsaturé exempt de fonctions alcoxytables et un monomère insaturé
possédant une ou plusieurs fonctions alcoxytables, ainsi qu'éventuellement
un monomère favorisant le greffage radicalaire, cette étape étant
suivie d'une alcoxylation du mélange de réaction au moyen d'oxyde
d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'un mélange de ces composants.

35 La copolymérisation in situ de ces monomères
insaturés dans le prépolyol de faible masse moléculaire, effectuée

en présence d'un initiateur classique pour ce type de réaction, comme les amorceurs à radicaux libres, conduit à la formation d'un copolymère précurseur renfermant de l'insaturation et des fonctions alcoxyables en solution dans le polyol. Par alcoxylation en présence d'un catalyseur
5 basique, les fonctions alcoxyables du copolymère sont éthérifiées avec formation du copolymère greffé préstabilisant en "simple peigne" tandis que l'on forme à partir du prépolyol un polyol de masse moléculaire plus élevée telle qu'imposée par les applications ultérieures.

Les copolymères greffés en "simple peigne" ainsi
10 obtenus dans les polyols, lorsqu'on les utilise dans les préparations de dispersions de polymères-polyols, manifestent un effet de stabilité résultant de la présence dans leurs chaînes d'insaturations éthyléniques participant aux réactions de greffage avec formation de copolymère stabilisant greffé en "double peigne". En outre, ces copolymères greffés
15 en "simple peigne" se trouvent en solution dans des polyols dont la masse moléculaire, déterminée par le degré d'alcoxylation du prépolyol de faible masse moléculaire, peut être avantageusement déterminée de façon à ce qu'elle corresponde à celle des polyéthers utilisés couramment dans la fabrication des polyuréthannes.

Suivant la présente invention, on obtient les copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" par copolymérisation des monomères insaturés dans un prépolyol dont la masse moléculaire est inférieure à 5000 et est de préférence comprise entre 500 et 2000. On peut utiliser, à cet égard, n'importe quel prépolyol pouvant
20 maintenir en solution le copolymère précurseur, notamment des glycols, des triols et des polyéthers-polyols, tels que des polyéthylènes glycols et des condensats d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des initiateurs hydroxylés, comme la glycérine, le triméthylolpropane ou d'autres polyols. La quantité de mélange
25 de monomères insaturés utilisée dans la réaction de copolymérisation, en l'absence ou en présence du monomère à double insaturation éthylénique, est de l'ordre de 1 à 75 %, et de préférence de 20 à 60 % par rapport au poids du prépolyol.

Le mélange de monomères éthyléniquement insaturés
35 renferme pour 100 moles de monomère monoinsaturé exempt de fonc-

tions alcoxytables, de préférence 1 à 20 moles de monomère insaturé à fonction alcoxytable, et de préférence 1 à 25 moles de monomère favorisant le greffage radicalaire, si l'on en utilise un.

Comme monomères monoinsaturés exempts de fonctions alcoxytables, on peut utiliser avantageusement le styrène ou des dérivés de styrène, comme l' α -méthylstyrène, le méthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'éthylstyrène, l'isopropylstyrène, le butylstyrène, le phénylstyrène, le cyclohexylstyrène, le benzylstyrène, le chlorostyrène, le 2,5-dichlorostyrène, le bromostyrène, le cyanostyrène, le nitrostyrène, le N,N-diméthylaminostyrène, l'acétoxystyrène, le 4-vinylbenzoate de méthyle, le phénoxystyrène, des monomères acryliques, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, de cyclohexyle, de benzyle, d'isopropyle, d'octyle, l' α -chloroacrylate de méthyle, l' α -éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, de phényle, l' α -chloracrylonitrile, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-dibenzylacrylamide, des halogénures de vinyle, tels que le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, des éthers vinyliques ou des esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle, le chloracétate de vinyle, l'acétate d'isopropényle, le formiate de vinyle, le méthoxyacétate de vinyle, le benzoate de vinyle, l'éther méthylvinylique, l'éther éthylvinylique, l'éther propylvinylique, l'éther butylvinylique, l'éther phénylvinylique, la méthylvinylcétone, la vinylpyridine, l'éthylvinylcétone, la phénylvinylcétone, la N-vinylpyrrolidone, le fumarate de diméthyle ou le maléate de diméthyle. On peut également utiliser dans le mélange de monomères éthyléniquement insaturés, deux ou plusieurs de ces substances.

Les monomères insaturés à fonction alcoxytable utilisables dans le cadre de la présente invention sont des monomères possédant à la fois un groupement éthyléniquement insaturé et au moins une fonction alcoxytable, c'est-à-dire une fonction capable de réagir au cours de l'étape d'alcoxylation avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou le polyol, en formant des groupements oxyalkylés ou polyoxyalkylés à structure de polyéthers. Ces

fonctions alcoxytables peuvent être des groupements à atomes d'hydrogène actif, comme les groupements hydroxyle, amine, amide ou carboxyle. Elles peuvent être constituées également par des groupements anhydride ou époxyde capables de réagir, dans les conditions de l'alcoxylation, avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.

Selon que l'on emploie des monomères contenant des fonctions hydroxyle, anhydride ou époxyde, les greffons de polyéther ont une taille et une structure différentes, l'utilisation de monomères dotés d'une fonction hydroxyle donnant lieu à des greffons linéaires plus courts que le polyol. Leur masse moléculaire moyenne peut être ajustée en fonction de la masse moléculaire du prépolyol et de celle du polyol final :

$$\overline{Mn} \text{ greffons} = \frac{\overline{Mn} \text{ polyol} - \overline{Mn} \text{ prépolyol}}{n} \quad (n = \text{fonctionnalité du polyol}).$$

Les monomères qui possèdent une fonction anhydride conduisent à des greffons branchés dont la masse moléculaire vaut :

$$\overline{Mn} = \frac{\overline{Mn} \text{ prépolyol} + (n-1) \overline{Mn} \text{ polyol}}{n}$$

tandis que ceux qui contiennent une fonction époxyde fournissent des greffons branchés de même masse moléculaire que le polyol final. Quant au nombre de greffons, il est déterminé par la proportion de ces monomères à fonction alcoxytable.

Parmi ces monomères insaturés à fonction alcoxytable, figurent des alcools ou des polyols insaturés, comme l'alcool allylique, le 2-butène-1,4-diol, le 3-butène-1,2-diol, l'éther monoallylique de la glycérine, l'éther monoallylique du triméthylolpropane, des esters d'acides carboxyliques insaturés avec des glycols ou des polyols, comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le monoacrylate et le monométhacrylate de la glycérine, des esters d'acides carboxyliques insaturés avec des alcools aminés, tels que la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la triéthanolamine, des acides carboxyliques insaturés ou des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, des amides insa-

turés, comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-butylacrylamide, des époxydes non saturés, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'éther allylglycidique, le monoépoxyde de butadiène, le vinylcyclohexane-3,4-époxyde. On peut également, comme dans
5 le cas des monomères insaturés, utiliser deux ou plusieurs de ces substances.

Comme exemples de monomères favorisant le greffage radicalaire utilisables dans la préparation des copolymères greffés stabilisants de la présente invention, on peut citer le butadiène, l'iso-
10 prène, le 1,4-pentadiène, le pipérylène, le 1,4-hexadiène, le 1,7-octadiène, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate du 1,4-butanediol, le divinylbenzène, l'éther divinylque, le sulfure de divinyle, la divinylsulfone, et des monomères à constante de transfert
15 élevée, comme le N,N-diéthylaminoéthylacrylate, le laurate de vinyle, l'isobutyrate de vinyle, le dodécanate de vinyle, l'hexanoate de vinyle, les bromostyrènes, les α et β -bromostyrènes, le vinylnaphtalène, le vinylanthracène. Comme dans les cas précédents, on peut utiliser des mélanges de deux ou plusieurs de ces substances.

La copolymérisation de ces monomères éthyléniquement insaturés dans le prépolylol de faible masse moléculaire est effectuée à une température d'environ 25 à 180°C, de préférence de 70 à 150°C, en présence d'un catalyseur de polymérisation. On peut utiliser comme catalyseurs de polymérisation, les catalyseurs
20 à radicaux libres, tels que des peroxydes, des persulfates, des perborates, des composés azoïques, etc., qui sont des catalyseurs bien connus pour les polymérisations vinyliques. On peut citer comme exemples de catalyseurs, le peroxyde de dibenzoyle, l'hydroperoxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de t-butyle, le peroxyde de t-butyle, le peroxyde
25 de diisopropyle, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de cumène, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, le 2,2'-azo-bis (2,4-diméthylvaléronitrile), le 2-t-butylazo-2-cyano-4-méthylpentane, le 4,4'-azo-bis (4-cyano-n-pentanol).
30

Les amorceurs préférés sont les composés azoïques et, en particulier, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile. On en utilise une
35

quantité de l'ordre d'environ 1 à 5 % en poids par rapport au poids des monomères insaturés.

5 Le mélange obtenu après copolymérisation, constitué d'une solution dans le prépolyol de faible masse moléculaire, d'un copolymère précurseur renfermant de l'insaturation et des fonctions alcoxylables, est soumis ensuite à un traitement d'alcoxylation au moyen d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène, avec formation de polyol et du copolymère préstabilisant greffé en "simple peigne". Les monomères à double insaturation ou possédant une constante de transfert élevée participent, d'une part, à la copolymérisation
10 dans le prépolyol de faible masse moléculaire et, d'autre part, lors de la dispersion, au greffage du polymère sur le copolymère préstabilisant greffé en "simple peigne" avec formation du copolymère greffé en "double peigne".

15 Au cours de cette alcoxylation, les groupements alcoxylables du copolymère précurseur ainsi que les groupements hydroxyles du polyol de faible masse moléculaire sont transformés en groupements polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés. L'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène peuvent être utilisés seuls pour
20 réaliser l'alcoxylation. Il est cependant préférable d'utiliser des mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de manière à obtenir des condensats ayant les caractéristiques souhaitées en ce qui concerne notamment leur réactivité vis-à-vis des isocyanates. Il est connu, en effet, que l'alcoxylation au moyen d'oxyde d'éthylène de composés
25 à atomes d'hydrogène actif donne des condensats possédant des groupements terminaux hydroxyle primaires, très réactifs vis-à-vis des isocyanates, tandis que l'alcoxylation au moyen d'oxyde de propylène donne des condensats à groupements hydroxyle secondaires, moins réactifs que les groupements hydroxyle primaires. Dans la fabrication
30 des polyuréthanes, on cherche à utiliser des polyéthers ayant des proportions bien définies de groupements hydroxyle primaires par rapport aux groupements hydroxyle secondaires, ces proportions ayant une influence sur les propriétés des produits obtenus.

35 Dans le cadre de la présente invention, l'étape d'alcoxylation du copolymère greffé en solution dans le polyol de

faible masse moléculaire est réalisée de préférence au moyen d'un mélange d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène renfermant de 40 à 95 % environ d'oxyde de propylène et de 60 à 5 % environ d'oxyde d'éthylène.

5 La quantité globale d'agent d'alcoxylation (oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène) à utiliser est fonction essentiellement de la masse moléculaire du polyol que l'on veut former à partir de celui dans lequel se trouve dissous le copolymère greffé.

10 Par rapport au poids total du mélange soumis à l'alcoxylation, la quantité d'agent d'alcoxylation utilisée est comprise entre environ 20 % et 85 % en poids, de préférence entre 50 % et 75 % en poids, de manière à former à partir du prépolyol de faible masse moléculaire un polyol dont la masse moléculaire
15 est de l'ordre d'environ 3000 à environ 7000. Le traitement d'alcoxylation est effectué de manière classique à une température d'environ 50°C à 200°C et en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur basique, tel qu'un hydroxyde ou un alcoolate alcalin, par exemple l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le méthylate de
20 potassium, ou le méthylate de sodium. La quantité de catalyseur à utiliser est d'environ 0,1 % à environ 10 % en poids par rapport au poids du mélange soumis à l'alcoxylation. Après alcoxylation en présence d'un catalyseur basique, le mélange de réaction est neutralisé, par exemple, au moyen de tout acide transformant le catalyseur
25 en un sel neutre, tel l'acide acétique, l'anhydride carbonique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique.

Les copolymères greffés en "simple peigne" ainsi obtenus se trouvant en solution dans un polyol, peuvent être utilisés comme préstabilisants dans la préparation de dispersions
30 stables de polymères-polyols destinées à la fabrication de polyuréthane. Le copolymère stabilisant en "double peigne" résulte du greffage de polymère sur le copolymère greffé.

La présente invention concerne également ces dispersions stables de polymères-polyols, leur préparation par polymérisation in situ d'un ou de plusieurs monomères insaturés dans un polyol,
35

en présence de ces copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne", ainsi que leur utilisation dans la fabrication de mousses de polyuréthane.

5 On utilise des quantités de copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" d'environ 1 % à environ 45 % en poids, de préférence 5 % à 30 % en poids, par rapport au poids total du ou des monomères insaturés et du polyol.

10 Le copolymère greffé préstabilisant est de préférence incorporé dans le polyol dans lequel sont ajoutés ensuite le ou les monomères insaturés et le catalyseur. La polymérisation in situ dans le polyol est effectuée à une température comprise entre 25°C et 170°C, et de préférence entre 80°C et 120°C.

15 On peut utiliser comme polyols pour la polymérisation in situ, des polyols conventionnels, tels que des polyéthers-polyols ou des polyesters-polyols, saturés ou non saturés, ou des mélanges de polyols.

20 Sont préférés les polyéthers-polyols préparés par condensation d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des polyols, comme la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre ou le propylèneglycol.

25 Comme monomères insaturés pour la préparation des polymères-polyols suivant l'invention, on peut utiliser des monomères à insaturations éthyléniques bien connus, tels que l'isoprène, le butadiène, le 1,4-pentadiène, le styrène, le méthylstyrène, l' α -méthylstyrène, le p-tertiobutylstyrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate et le méthacrylate de benzyle, d'isopropyle, le méthacrylonitrile, l' α -éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, de phényle, le N,N-diméthylacrylamide, 30 le N,N-dibenzylacrylamide, le N-butylacrylamide, l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, le butylate de vinyle, l'acrylate et le méthacrylate de vinyle, la méthylvinylcétone, le fumarate de diméthyle, le maléate de diméthyle, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acrylate et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, de glycidyle, l'alcool allylique, 35 la vinylpyridine et la vinylpyrrolidone, des halogénures de vinyle,

tels que le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, le chlorure de vinylidène.

Les monomères insaturés préférés sont l'acrylonitrile et le styrène ou les mélanges d'acrylonitrile et de styrène. La quantité
5 de monomère insaturé utilisée habituellement est d'environ 5 % à 60 %, de préférence de 15 % à 50 % en poids par rapport au poids total du mélange.

La polymérisation in situ dans le polyol est amorcée par des amorceurs à radicaux libres bien connus, tels que des peroxydes,
10 des persulfates, des perborates, des percarbonates ou des composés azoïques. On préfère, en général, utiliser des catalyseurs azoïques, en particulier le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, en combinaison avec des peroxydes de benzoyle à des concentrations d'environ 0,1 % à 5 % en poids par rapport au poids total du mélange de réaction. Si
15 on le souhaite, on peut incorporer dans le mélange de réaction un agent de transfert de chaînes dans le but de modérer la réaction et de réduire la viscosité des compositions obtenues. On peut utiliser, à cet effet, des alcools ou des mercaptans, tels que, par exemple, le 1-dodécane-thiol ou le 2-mercaptoéthanol.

20 Les copolymères stabilisants greffés en "double peigne" de la présente invention permettent de préparer des dispersions de polymères-polyols dont la stabilité est fortement améliorée, en particulier grâce à l'utilisation de monomère à double insaturation. Il ne se produit pas de dépôt significatif de particules solides de polymères
25 au bout de périodes de stockage prolongé, même après plusieurs mois.

Ces dispersions sont utilisables sans problème, dans les formulations conventionnelles des polyuréthanes en vue notamment, par réaction avec de l'eau, des catalyseurs, des agents tensioactifs
30 et d'un polyisocyanate, de la fabrication de mousses souples présentant de bonnes propriétés de portance.

La présente invention permet aussi, lorsqu'on utilise des mélanges d'acrylonitrile et de styrène comme monomères insaturés dans la préparation des polymères-polyols, de réduire la proportion
35 d'acrylonitrile par rapport au styrène sans nuire à la stabilité des

dispersions. On évite ainsi l'inconvénient du jaunissement des mousses de polyuréthane dû à l'emploi de proportions élevées d'acrylonitrile.

Les Exemples 1 à 10 suivants décrivent la préparation de copolymères greffés "simple peigne" suivant l'invention. Les Exemples 10 à 43 illustrent leur utilisation dans la préparation de dispersions de polymères dans les polyols. Ces Exemples ne sont pas limitatifs.

Dans ces Exemples, les polyols désignés par les lettres A à F ont la composition suivante :

10 Prépolyol A : Condensat d'oxydes de propylène et d'éthylène sur glycérine, de masse moléculaire 1000. Ce copolymère contient 30 % en poids d'oxyde d'éthylène réparti statistiquement.

Prépolyol B : Identique au prépolyol A, mais contenant 14,7 mg de KOH/g polyol.

15 Prépolyol C : Condensat d'oxydes de propylène et d'éthylène sur glycérine, de masse moléculaire 1000, et d'indice de base 12,2. Le condensat est constitué d'un segment polyoxypropylène suivi d'un segment statistique, contenant 60 et 40 % en poids d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

20 Polyol D : Condensat sur glycérine, de masse moléculaire 3500 contenant un mélange statistique de 87,5 % d'oxyde de propylène et de 12,5 % d'oxyde d'éthylène.

Polyol E : Condensat sur glycérine, de masse moléculaire de 4800, contenant 13,5 % en poids d'oxyde d'éthylène, dont 10 % terminaux.

25 Prépolyol F : Condensat d'oxydes d'éthylène et de propylène sur glycérine, de masse moléculaire 1000, et d'indice de base de 15 mg de KOH/g. Le condensat est formé d'un segment de polyoxypropylène suivi d'un segment statistique de 89 % - 11 % en poids d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

30 Les copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" décrits ci-dessous sont préparés dans un réacteur thermostaté et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un dispositif d'injection des monomères.

Exemple 1 : Copolymère greffé en "simple peigne" I

35 Un mélange de 1000 g de styrène, de 59 g de méthacrylate d'hydroxyéthyle (MAHE), de 52 g d'isoprène et de 47 g de

2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est injecté en deux heures, à 120°C, dans 1500 g de prépolyol A. 630 g du produit ainsi obtenu sont ajoutés à un mélange de 865 g de prépolyol B et de 400 g de toluène. On additionne ensuite un mélange de 2660 g d'oxyde de propylène et de 356 g d'oxyde d'éthylène. Après évacuation sous vide des monomères résiduels et neutralisation, on obtient un polyol de masse moléculaire 3500, contenant 5 % de copolymère styrène - co - MAHE - co - isoprène, greffé de chaînons polyéther de masse moléculaire d'environ 800. Il contient environ 5 chaînons polyéther par chaîne de copolymère. La viscosité à 20°C est de 1300 mPa.s.

Exemple 2 : Copolymère greffé en "simple peigne" II

A 831 g de prépolyol B et 156 g de prépolyol A, est additionné en 2 heures à 120°C, un mélange de 1115,9 g de styrène, de 69,7 g de MAHE, de 58,4 g d'isoprène, de 223 g d'oxyde de propylène et de 79 g d'AIBN. Après une heure de réaction, les monomères résiduels sont évacués sous vide, puis on injecte le mélange de 2214 g d'oxyde de propylène et de 332 g d'oxyde d'éthylène. Après neutralisation, on obtient un polyol de masse moléculaire 3500, contenant 19,7 % de copolymère styrène - co - MAHE - co - isoprène.

La viscosité du stabilisant II, à 25°C, s'élève à 9600 mPa.s. Ce copolymère a une masse moléculaire moyenne mesurée par osmométrie de 10.200 et il est greffé en moyenne de 5,9 chaînons polyéther de masse moléculaire moyenne de 830.

Exemples 3 à 6, 6a et 9 : Copolymères greffés en "simple peigne"

III à VI, IX et XI

Les copolymères préstabilisants greffés en "simple peigne" III à VI, IX et XI sont préparés de façon identiques à celle décrite dans l'Exemple 2. Les variables sont reprises dans le Tableau I ci-dessous. Les masses moléculaires des polyols, calculées à partir de l'indice d'hydroxyle, le taux de copolymère greffé ainsi que la viscosité du stabilisant à 20°C sont également repris dans le Tableau I.

TABLEAU 1

	Exemples N°	3	4	5	6	9	6a
	Stabilisant	III	IV	V	VI	IX	XI
5	Polyol A (g)	156	-	-	-	157,5	-
	Polyol B (g)	831	-	-	-	811,7	-
	Polyol C (g)	-	955,4	982	1322,7	-	1251,7
	Styrène (g)	1115,9	1115,9	1115,9	338,6	557,9	609,5
	MAHE (g)	69,7	69,7	69,7	-	69,7	-
	MAG (g) (2)	-	-	-	23,1	-	20,7
10	Isoprène (g)	29,2	29,2	-	8,8	14,6	15,9
	AIBN (g)	79,2	79,2	79,2	24,0	39,6	43,2
	Oxyde de propylène (g)	223	223	223	39,5	223	71,1
	(OP + OE) (g) (1)	2481	2545	2570	3270	2545	2940
	Masse moléculaire du polyol	3500	3500	3500	3500	3500	3500
	SMI(%) (3)	22,2	22,2	20,4	7	12,7	8,5
	Viscosité à 25°C (mPa.s)	21400	116000	14200	1000	4650	1410
	Mn (osmométrie) (4)	12700	111600	12600	(5)	12000	(5)
15	Nombre moyen de greffons						
	par chaîne	6,6	5,9	7,1	(5)	12	(5)
	Masse moléculaire des greffons (Mn)	830	830	830	3500	830	3500

- (1) Mélange de 87 % en poids d'oxyde de propylène et 13 % en poids d'oxyde d'éthylène
- (2) MAG = méthacrylate de glycidyle
- (3) SMI = copolymère styrène-méthacrylate d'hydroxyéthyle ou de glycidyle-isoprène
- (4) $\bar{M}_n$ = masse moléculaire moyenne en nombre de copolymère statistique styrène - méthacrylate d'hydroxyéthyle-isoprène
- (5) Valeur non déterminée.

Exemple 7 : Copolymère VII

A 1200 g de prépolyol A, est additionné en 2 heures à 120°C, un mélange de 700 g de styrène, de 100 g d'isoprène, de 74 g de MAHE et de 60 g d'AIBN. Le copolymère styrène-co-MAHE-co-isoprène est isolé du prépolyol par précipitation dans un mélange méthanol-eau (3/1). Le copolymère a une structure comparable à celle des copolymères greffés stabilisants, mais est dépourvu de chaînons polyéthers.

Exemple 8 : Copolymère greffé en "simple peigne" VIII

Dans un réacteur contenant 766 g de prépolylol F, est additionné en 2 heures à 120°C, un mélange de 846 g de styrène, de 52,9 g de MAHE, de 22,2 g d'isoprène, de 60 g d'AIBN et de 169,2 g d'oxyde de propylène. Après 1 heure de polymérisation, les monomères résiduels sont évacués sous vide. On ajoute ensuite successivement à 120°C, 2297 g d'oxyde de propylène, un mélange de 314 g d'oxyde de propylène et de 121 g d'oxyde d'éthylène, et finalement 408 g d'oxyde d'éthylène. Après neutralisation, on obtient un polyol de masse moléculaire 4800, contenant 14,2 % de copolymère styrène-co-MAHE-co-isoprène et présentant une viscosité à 25°C de 9000 mPa.s.

Le copolymère en "simple peigne" contient en moyenne 7,9 greffons polyéther par chaîne de masse moléculaire moyenne 1300. La masse moléculaire moyenne du copolymère mesurée par osmométrie est de 13500.

Exemple 10 : Copolymère greffé en "simple peigne" X

A 810 g de prépolylol C et 2000 ml de toluène, est additionné un mélange de 108 g de méthacrylate de méthyle, de 7 g de MAHE, de 2,94 g d'isoprène, de 8 g d'AIBN et de 23,6 g d'oxyde de propylène. Après 15 minutes de polymérisation à 120°C, on ajoute 1821 g d'oxyde de propylène et 251 g d'oxyde d'éthylène. Après condensation, les monomères résiduels et le solvant sont distillés sous vide.

On obtient ainsi, après neutralisation, un copolymère méthacrylate de méthyle-co-MAHE-co-isoprène en solution dans un polyol de masse moléculaire 3500. Le copolymère est greffé théoriquement de 6 chaînons polyéthers de masse moléculaire 830.

La viscosité du produit est de 960 mPa.s à 25°C.

Préparation des dispersions**30 Dispersions à base de copolymère greffé préstabilisant I**

Les dispersions de polymères sont préparées dans un réacteur thermostatisé et équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un dispositif d'injection des monomères. Après addition en une heure, des monomères et de l'amorceur, la polymérisation est prolongée pendant une heure, puis les monomères résiduels sont évacués sous vide.

Exemples 11 à 16 : Tableau II

Le copolymère greffé préstabilisant I est capable de stabiliser des dispersions de 20 % de SAN (styrène-acrylonitrile) contenant 20 % d'acrylonitrile. Ces dispersions sont décrites dans le Tableau II. En présence du copolymère greffé stabilisant, les dispersions de polymère sont stables et de couleur blanche et sont caractérisées en termes de viscosité à 20°C et de stabilité. La viscosité est mesurée avec un appareil muni d'un système de mesure de type "Couette" (MLW : Rheotest 2.1.). La stabilité est jugée grâce à un test de centrifugation à 10.000 tours par minute durant 30 minutes (JANETSKI T 24) (1700 g).

L'emploi d'une proportion supérieure de copolymère greffé stabilisant I permet une dispersion contenant 30 % de SAN, celle-ci étant ultérieurement diluée par le polyol II, afin de ramener la concentration de SAN dispersé à 20 % (Exemple 16).

Exemples 17 à 22 : Tableau III

Ces Exemples montrent l'influence d'un monomère à double insaturation dans le copolymère greffé, sur la stabilité de la dispersion de 20 % (Exemples 17 à 19) ou 30 % de SAN (Exemples 20 à 22).

L'emploi des copolymères greffés II et III, dotés d'unités d'isoprène, procure des dispersions plus stables, de taille de particules plus homogène que celles préparées au départ du copolymère greffé V.

T A B L E A U II : exemples 11 à 16

N°	Polyol D (%)	Copolymère greffé préstablisant (%)	Monomères (%)		Amorceurs (%) (a)		Viscosité @ 20°C (mPa.s)	Test de centrifugation (%) (b)
			Total	Styrène AN	AIEN	Peroxyde de benzoyl		
ex. 11	80	0	20	16	4	5,26	(c)	(d)
ex. 12	40	40	20	16	4	5,26	1950	0
ex. 13	80	0	20	16	4	—	(c)	(d)
ex. 14	60	20	20	16	4	—	7350	15,8
ex. 15	60	20	20	16	4	0,40	1780	5,8
ex. 16	35	35	30	24	6	—	3260	8,3

(a) pourcentage en % d'amorceur par rapport aux monomères.

(b) pourcentage en poids de la dispersion polymère-polyol, sédimentée par centrifugation.

(c) Précipitation presque complète.

(d) non déterminé.

TABLEAU III : exemples 17 à 22

N°	Polyol D (%)	Copolymère greffé préstabilisant (%)	Isoprène dans le copolymère greffé préstabilisant (%)	Monomères (%)			Amorceurs (%)		Conversion (%)	Viscosité @ 20°C (mPa.s)	Viscosité @ 20°C/ Test de après dilution à centri- 20% SAN fugation (mPa.s)	Test de fugation (a)
				Total	Styrène	AN	AIBN	Peroxyde de benzoyle				
ex 17	75	5	1,17	20	16	4	0,40	0,58	87	4654	(b)	(b)
ex 18	75,5	4,5	0,58	20	16	4	0,40	0,58	81	1931	(b)	(b)
ex 19	75	5	-	20	16	4	0,40	0,58	86	4650	(b)	(b)
ex 20	61,2	8,8	1,17	30	24	6	0,40	0,58	87	4062	2210	5,9
ex 21	62,1	7,9	0,58	30	24	6	0,40	0,58	83	4000	2230	7,4
ex 22	61,2	8,8	-	30	24	6	0,40	0,58	91	10480	3140	16,1

(a) pourcentage en poids de la dispersion polymère-polyol (30 %), sédimentée par centrifugation.

(b) non déterminé.

Exemples 23 à 25 (Tableau IV)

Ces Exemples permettent de comparer des dispersions de 20 à 40 % de SAN stabilisées par une quantité de copolymère greffé préstabilisant proportionnelle au pourcentage de SAN dispersé.

5 On constate une augmentation importante de la viscosité en fonction de l'accroissement du pourcentage de SAN dispersé et un effet contraire après dilution à 20 % de SAN.

Exemples 26 à 29 (Tableau V)

10 Ces Exemples démontrent l'effet du pourcentage de copolymère greffé préstabilisant sur les propriétés des dispersions.

On a préparé des dispersions de 40 % de SAN stabilisées par 3,8, 7,6, 11,4 et 15,2 % de copolymère greffé préstabilisant II. La première dispersion (Ex. 26) est instable, et fort visqueuse. Lorsque le pourcentage de copolymère est doublé (Ex. 27), la dispersion
15 devient stable, et sa viscosité est beaucoup plus faible. Si la proportion de copolymère greffé est encore augmentée (Ex. 28 et 29), la viscosité croît à nouveau. Les tests de centrifugation montrent la baisse importante de la quantité de précipité en fonction de l'augmentation du pourcentage de copolymère greffé préstabilisant II.

Exemples 21, 30 à 35 (Tableau VI)

20 Ces exemples permettent d'élargir l'utilisation des copolymères greffés à la stabilisation d'autres polymères.

Grâce aux copolymères greffés, on peut préparer des dispersions stables, aussi bien de polystyrène (Ex. 30) que de SAN
25 à base de 20, 30, 50 et 70 % d'acrylonitrile (Ex. 21, 31 à 35).

Les Exemples décrits démontrent le large domaine d'application des copolymères greffés objets de l'invention en tant que stabilisants de dispersions de différents polymères dans le polyol.

TABLEAU IV : Exemples 23 à 25

N°	Polyol D	Copolymère greffé préstabilisé sant IV	Monomères (%)	Amorceurs (%)	Conversion (%)	Viscosité @ 20°C	Viscosité @ 20°C après dilu- tion @ 20 % de SAN	Test de centrif- fugation (a) (%)
	(%)	(%)	Total	Styrène	Acryloni- trile	AIBN	Peroxyde de benzoyle	
ex.23	74,6	5,4	20	16	4	0,40	0,58	84
								4350
ex.24	61,9	8,1	30	24	6	0,40	0,58	88
								8385
ex.25	49,2	10,8	40	32	8	0,40	0,58	91
								31270
								2900
								9,9
								(b)

(a) pourcentage en poids de la dispersion polymère-polyol (20 %), sédimentée par centrifugation.

(b) non déterminé.

TABLEAU V : Exemples 26 à 29

N°	Polyol D	Copolymère greffé préstabili- sant IV	Monomères (%)	Amorceurs (%)	Conversion (%)	Viscosité @ 20°C après dilu- tion @ 20 % de SAN	Viscosité @ 20°C (mPa.s)	Test de centrif- fugation (a) (%)
	(%)	(%)	Total	Styrène	Acryloni- trile	AIEN	Peroxyde de benzoyle	
ex.26	56,2	3,8	40	32	8	0,40	0,58	89
								36
ex.27	52,4	7,6	40	32	8	0,40	0,58	90
								7
ex.28	48,6	11,4	40	32	8	0,40	0,58	92
								4,6
ex.29	15,2	15,2	40	32	8	0,40	0,58	89
								0,6

(a) pourcentage en poids de la dispersion polymère-polyol (20 %), sédimentée par centrifugation.

(b) non déterminé.

TABLEAU VI : exemples 21, 30 à 35

N°	Polyol D	Copolymère greffé préstabilisant	Polyol contenant le copolymère greffé préstabilisant (%)	Monomères (%)			Anorceurs (%)		Conversion (%)	Viscosité @ 20°C mPa.s	Viscosité @ 20°C dilution à 20 % avec le polyol (%)	Test de centrifugation (a) (%)
				Total	Styrène	AN	MMA (b)	ATBN				
ex30	61,2	II	8,8	30	30	—	—	—	75	381,5	2520	0
ex21	62,1	III	7,9	30	24	6	—	0,40	83	4062	2210	7,4
ex31	62,1	III	7,9	30	21	9	—	0,40	92	6970	2810	0
ex32	62,1	III	7,9	30	15	15	—	0,40	91	6280	2590	6,1
ex33	62,4	III	7,9	30	9	21	—	0,40	94	4090	2515	9,5
ex34	62,1	III	7,9	30	—	30	—	0,40	90	102000	4792	63
ex35	75,5	III	4,5	20	13,6	13,4	3	0,40	86	2505	—	18

(a) pourcentage en poids de la dispersion polymère-polyol (40 %) sédimentée par centrifugation.

(b) Méthacrylate de méthyle.

Exemples 21, 36 à 38 (Tableau VII)

Ces Exemples décrivent la synthèse de dispersions de SAN en vue de la préparation de mousses de haute portance (polyol III) et de haute résilience (polyol V). Lors de la préparation de dispersions pour mousses de haute résilience, le pourcentage de SAN est ramené à 14 % par dilution avec le polyol V.

On constate que le copolymère greffé stabilisant pour mousses de haute résilience (copolymère greffé préstabilisant VIII) stabilise également les dispersions pour mousses de haute portance, et vice versa.

Exemple 39 (Tableau VII)

Cet exemple démontre la nécessité de greffer des chaînons polyéthers sur le copolymère styrène-méthacrylate d'hydroxy-éthyle-isoprène. Le copolymère VI, dépourvu de greffons polyéthers est dissous dans le polyol IV par l'intermédiaire de tétrahydrofuranne. La dispersion de 20 % de SAN est préparée en présence de copolymère VI dans le polyol IV débarrassé du solvant. Déjà après injection d'environ un tiers du mélange des monomères, il y a précipitation du SAN.

Exemples 21, 40 à 42 (Tableau VIII)

Ces exemples montrent le rôle du nombre et de la taille des chaînons polyéthers sur les principales caractéristiques des dispersions.

Lorsque la dispersion de 30 % de SAN est stabilisée par un copolymère greffé théoriquement de 12 chaînons polyéthers en moyenne, ($\bar{M}_n$ 830) (Ex. 40), elle est plus stable que celle à base d'un copolymère doté de deux fois moins de chaînons polyéthers (Ex. 21) (test de centrifugation).

Les copolymères greffés de chaînons polyéthers de $\bar{M}_n$ 3500 donnent lieu à des dispersions plus visqueuses, et aussi moins bien stabilisées, comme en témoignent les tests de centrifugation.

Exemples 21 et 43 (Tableau VIII)

Ces Exemples illustrent l'emploi de copolymères greffés préstabilisants de constitution différente. Le copolymère greffé est à base de styrène (Ex. 21 : copolymère greffé préstabilisant III)

ou de méthacrylate de méthyle (Ex. 43 : copolymère greffé préstabilisant X). Avec chacun d'eux, il est possible de préparer une dispersion stable de 30 % de SAN.

5

10

15

20

25

30

35

T A B L E A U VII : exemples 21, 36 à 38 et 39

N°	Polyol	Copolymère greffé préstablisant		Monomères (%)		Amorceurs (%)		Conversion (%)	Viscosité @ 20°C (mPa.s)	Concentration en SAN après dilution (%)	Viscosité @ 20°C après dilution (mPa.s)
		Réf.	(%)	Total	Styrène	AN	AIEN				
Ex.21	D	62,1	7,9	30	24	6	0,4	83	4000	20	2230
Ex.36	D	57,7	12,3	30	24	6	0,4	89	5660	20	2510
Ex.37	E	62,1	7,9	30	24	6	0,4	91	9015	14	2400
Ex.38	E	57,7	12,3	30	24	6	0,4	89	10430	14	2600
Ex.39	D	79	10 (a)	20	16	4	—	—	—	—	—

(a) solution de 10 % du copolymère VII dans le polyol D.

T A B L E A U VIII : exemples 21, 40 à 42

N°	Polyol D (%)	Copolymère greffé préstabilisant	Mn des greffons polyéthers	Nbre moyen des greffons polyéthers	Monomères (%)			Amorceurs (%)		Conversion (%)	Viscosité @ 20°C (mPa.s)	Viscosité à 20 % SAN @ 20°C (mPa.s)	Test de centri- fugation (%)
		Réf.			(%)	Total	Styrène	AN	AlBN				
Ex.21	62,1	III	830	6,6	30	24	6	0,40	0,58	83	4000	2230	7,4
Ex.40	56,2	IX	830	12	30	24	6	0,40	0,58	88	4700	2725	0
Ex.41	44,9	VI	3500	(6) (a)	30	24	6	0,40	0,58	88	18440	4240	39
Ex.42	49,4	XI	3500	(3) (a)	30	24	6	0,40	0,58	88	15300	(b)	73
Ex.43	51,5	X	830	(6) (a)	30	24	6	0,40	0,58	92	4530	2400	10,2

(a) valeur théorique

(b) pas dilué à 20 % de SAN, car il possède trop de grumeaux.

Evaluation des dispersions

On mélange les dispersions des polymères-polyols sous agitation, dans les proportions indiquées, avec l'eau, les catalyseurs et les silicones, puis on ajoute l'isocyanate; après agitation énergique, on coule le mélange dans un moule en papier bitumé.

Le Tableau IX (Exemples 44 à 50) résume les formules utilisées, ainsi que les propriétés physiques des mousses obtenues à partir des dispersions décrites dans les exemples précédents.

TABLEAU IX

Formulations et propriétés des mousses de polyuréthane
obtenues à partir de dispersions suivant l'invention.

Exemples	44	45	46	47	48	49	50
Polyol D	100						
Dispersion Ex. 20		100					
Dispersion Ex. 19			100				
Dispersion Ex. 14				100			
Dispersion Ex. 15					100		
Dispersion Ex. 21						100	
Dispersion Ex. 43							100
Eau	3	3	3	3	3	3	3
Silicone BF 4700	1	1	1	1	1	1	1
Dabco 33 LV (1)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Niav A 1 (2)	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Octoate d'étain	0,20	0,20	0,175	0,20	0,20	0,20	0,20
TDI 80/65 (80/20)(1 = 108) (3)	39	37,8	38,2	37,8	36,9	37,9	38,4
<u>Propriétés physiques</u>							
Temps de développement (sec)	132	110	135	122	122	107	103
Densité apparente (kg/m ³) (4)	31,3	33,7	33,5	33,3	36,7	31,5	33,0
Charge à la rupture (kPa) (5)	91	142	137	146	130	110	175
Allongement à la rupture (%) (5)	155	141	175	152	111	71	138
Résistance à la déchirure (kN/m) (5)	0,51	0,64	0,63	0,80	0,72	0,40	0,52
Compression set : 90%-70°C-22 h (%) (5)	16,9	8,4	15,1	8,7	6,7	7,6	87
Indentation - 5 ^e cycle 25% (kPa)	3,1	4,4	5,1	4,8	7,5	6,3	4,9
(6) 40% (kPa)	5,1	9,0	5,9	6,0	9,3	7,0	5,7
65% (kPa)	6,9	12,5	11,5	14,2	20,9	14,5	12,2
Indice de portance-5 ^e cycle (7)	0,11	0,16	0,18	0,18	0,25	0,22	0,17

(1) Catalyseur aminé; marque déposée; Air Products.

(2) Catalyseur aminé; marque déposée; Union Carbide.

(3) Toluène diisocyanate.

(4) DIN 53420.

(5) ASTM D 1564.

(6) DIN 53577.

(7) Indentation à 40 %/densité apparente.

- 31 -

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Copolymère préstabilisant greffé en "simple peigne", caractérisé en ce qu'il comprend le produit de la réaction in situ d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés renfermant au moins un monomère monoinsaturé exempt de fonctions alcoxy-
5 lables et un monomère insaturé à fonction alcoxyable, d'un prépolyol de faible masse moléculaire et d'un catalyseur de polymérisation, ainsi qu'un agent d'alcoxylation du produit de réaction précité choisi dans le groupe comprenant l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène
10 et leurs mélanges.

2. Copolymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de monomères renferme au moins un monomère favorisant le greffage radicalaire.

3. Copolymère suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion pondérale du mélange de monomères est de l'ordre de 1 à 75 % par rapport au prépolyol.
15

4. Copolymère suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la proportion pondérale du mélange de monomères est de l'ordre de 20 à 60 % par rapport au prépolyol.
20

5. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le prépolyol a une masse moléculaire inférieure à 5000.

6. Copolymère suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la masse moléculaire du prépolyol est comprise entre 500 et 2000.
25

7. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que le mélange de monomères éthyléniquement insaturés comprend environ, pour 100 moles de monomère monoinsaturé exempt de fonctions alcoxyables, de 1 à 20 moles
30 de monomère insaturé à fonction alcoxyable et de 1 à 25 moles de monomère favorisant le greffage radicalaire.

8. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le monomère monoinsaturé exempt de fonctions alcoxyables est choisi dans le groupe comprenant
35

le styrène, l' α -méthylstyrène, le méthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'éthylstyrène, l'isopropylstyrène, le butylstyrène, le phénylstyrène, le cyclohexylstyrène, le benzylstyrène, le chlorostyrène, le 2,5-dichlorostyrène, le bromostyrène, le cyanostyrène, le nitrostyrène, le N,N-diméthylaminostyrène, l'acétoxystyrène, le 4-vinylbenzoate de méthyle, le phénoxystyrène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, de cyclohexyle, de benzyle, d'isopropyle, d'octyle, l' α -chloroacrylate de méthyle, l' α -éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, de phényle, l' α -chloroacrylonitrile, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-dibenzylacrylamide, le chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, l'acétate de vinyle, le chloracétate de vinyle, l'acétate d'isopropényle, le formiate de vinyle, le méthoxyacétate de vinyle, le benzoate de vinyle, l'éther méthylvinyle, l'éther éthylvinyle, l'éther propylvinyle, l'éther butylvinyle, l'éther phénylvinyle, la méthylvinylcétone, la vinylpyridine, l'éthylvinylcétone, la phénylvinylcétone, la N-vinylpyrrolidone, le fumarate de diméthyle et le maléate de diméthyle.

9. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le monomère insaturé à fonction alcoxyable est choisi dans le groupe comprenant l'alcool allylique, le 2-butène-1,4-diol, le 3-butène-1,2-diol, l'éther monoallylique de la glycérine, l'éther monoallylique du triméthylolpropane, l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le monoacrylate et le monométhacrylate de la glycérine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-butylacrylamide, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, l'éther allylglycidique, le monoépoxyde de butadiène et le vinylcyclohexane-3,4-époxyde.

10. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que le monomère favorisant le greffage radicalaire est choisi dans le groupe comprenant le butadiène,

l'isoprène, le 1,4-pentadiène, le pipérylène, le 1,4-hexadiène, le 1,7-octadiène, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le divinylbenzène, l'éther divinylque, le sulfure de divinyle, la divinylsulfone, le N,N-diéthylaminoéthylacrylate, le laurate de vinyle, l'isobutyrate de vinyle, le dodécanate de vinyle, l'hexanoate de vinyle, les α et β -bromostyrènes, le vinylnaphtalène et le vinylanthracène.

11. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la quantité pondérale de catalyseur est de l'ordre de 1 à 5 % par rapport aux monomères éthyléniquement insaturés.

12. Copolymère suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe comprenant le peroxyde de dibenzoyle, l'hydroperoxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de t-butyle, le peroxyde de t-butyle, le peroxyde de diisopropyle, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de cumène, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, le 2,2'-azo-bis (2,4-diméthylvaléronitrile), le 2-t-butylazo-2-cyano-4-méthylpentane et le 4,4'-azo-bis (4-cyano-n-pentanol).

13. Copolymère suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le catalyseur est le peroxyde de dibenzoyle ou le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile.

14. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent d'alcoxylation précité est un mélange d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

15. Copolymère suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le mélange renferme environ de 40 à 95 % d'oxyde de propylène et environ de 5 à 60 % d'oxyde d'éthylène.

16. Copolymère suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la proportion pondérale d'agent d'alcoxylation par rapport au produit de réaction précité est de l'ordre de 20 à 85 %.

17. Copolymère suivant la revendication 16, caractérisé en ce que la proportion pondérale d'agent d'alcoxylation est

de l'ordre de 50 à 75 %.

18. Procédé de préparation d'un copolymère greffé stabilisant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend la copolymérisation in situ du mélange
5 de monomères éthyléniquement insaturés dans le prépolyol de faible masse moléculaire en présence du catalyseur de polymérisation de manière à former un copolymère précurseur insaturé, à fonction alcoxy-
lable en solution dans le prépolyol, l'alcoxylation dudit copolymère précurseur et du prépolyol en présence d'un catalyseur basique de
10 manière à obtenir un mélange de réaction formé d'un copolymère greffé "en simple peigne" en solution dans un polyol et la neutralisation du mélange de réaction par un acide permettant de transformer le catalyseur basique en un sel neutre.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé
15 en ce que le polyol a une masse moléculaire de 3000 à 7000.

20. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 18 et 19, caractérisé en ce que l'alcoxylation est réalisée à une température de l'ordre de 50°C à 200°C.

21. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur basique à utiliser est d'environ 0,1 à environ 10 % en poids par rapport au poids du mélange copolymère précurseur-prépolyol soumis à l'alcoxy-
20 lation.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur
25 basique un composé choisi dans le groupe comprenant l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le méthylate de potassium et le méthylate de sodium.

23. Dispersion stable de polymère-polyol, caractérisée
30 en ce qu'elle comprend le produit de réaction in situ d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé dans le polyol, d'un copolymère préstabilisant greffé "en simple peigne" tel que défini suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17 et/ou préparé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 22, et d'un amorceur de polymé-
35 sation.

24. Dispersion suivant la revendication 23, caractérisée en ce que la proportion pondérale de copolymère préstabilisant greffé est d'environ 1 % à environ 45 % en poids par rapport au poids total de monomère insaturé et de polyol.

5 25. Dispersion suivant la revendication 24, caractérisée en ce que la proportion pondérale de copolymère préstabilisant greffé est d'environ 5 à 30 %.

 26. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisée en ce que le polyol est un polyéther-polyol préparé par condensation d'oxyde de propylène et/ou d'oxyde d'éthylène sur un polyol, tel que la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre ou le propylène glycol.

 27. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée en ce que la proportion pondérale de monomère éthyléniquement insaturé est de l'ordre de 5 à 60 % par rapport au poids total de copolymère greffé, de polyol et d'amorceur.

 28. Dispersion suivant la revendication 27, caractérisée en ce que la proportion pondérale de monomère éthyléniquement insaturé est de l'ordre de 15 à 50 %.

20 29. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est une substance choisie dans le groupe comprenant l'isoprène, le butadiène, le 1,4-pentadiène, le styrène, le méthylstyrène, l' α -méthylstyrène, le p-tertiobutylstyrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate et le méthacrylate de benzyle, d'isopropyle, le méthacrylonitrile, l' α -éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle, de 2-éthylhexyle, de phényle, le N,N- diméthylacrylamide, le N,N-dibenzylacrylamide, le N-butylacrylamide, l'acétate de vinyle, l'alcool vinylique, le butylate de vinyle, l'acrylate et le méthacrylate de vinyle, la méthylvinylcétone, le fumarate de diméthyle, le maléate de diméthyle, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acrylate et le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, de glycidyle, l'alcool allylique, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle et le chlorure de vinylidène.

30. Dispersion suivant la revendication 29, caractérisée en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi dans le groupe comprenant l'acrylonitrile, le styrène et les mélanges d'acrylonitrile et de styrène.

5 31. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 23 à 30, caractérisée en ce que la proportion pondérale d'amorceur est de l'ordre de 0,1 à 5 % par rapport au poids total de monomère éthyléniquement insaturé, de copolymère greffé et de polyol.

10 32. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 23 à 31, caractérisée en ce que l'amorceur est choisi dans le groupe comprenant le peroxyde de benzoyle, le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile et les mélanges de ces composés.

15 33. Procédé de préparation d'une dispersion stable de polymère-polyol suivant l'une quelconque des revendications 23 à 32, caractérisé en ce qu'il comprend la polymérisation in situ d'au moins le monomère éthyléniquement insaturé dans le polyol en présence du copolymère préstabilisant greffé en "simple peigne" et de l'amorceur de polymérisation, le monomère insaturé étant, sous l'effet de l'amorceur, polymérisé en particules insolubles et partiellement greffé
20 sur le copolymère préstabilisant en "simple peigne" dans le polyol et produisant un copolymère greffé "en double peigne" assurant la stabilisation de la dispersion ainsi obtenue.

34. Procédé suivant la revendication 33, caractérisée en ce que l'on ajoute une quantité supplémentaire de polyol.

25 35. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 33 et 34, caractérisé en ce que l'on effectue la polymérisation à une température de l'ordre de 25 à 170°C.

30 36. Procédé suivant la revendication 35, caractérisé en ce que la température de polymérisation est comprise entre 80 et 120°C.

37. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 33 à 36, caractérisé en ce que l'on ajoute lors de la polymérisation précitée un agent de transfert de chaînes.

35 38. Procédé de préparation d'une mousse de polyuréthane, caractérisé en ce que l'on fait réagir une dispersion stable

de polymère-polyol suivant l'une quelconque des revendications 23 à 32 et/ou préparée suivant l'une quelconque des revendications 33 à 37, avec de l'eau, des catalyseurs, des agents tensioactifs et un polyisocyanate.

5 39. Procédé suivant la revendication 38, caractérisé en ce que l'on mélange l'eau, les catalyseurs et les agents tensioactifs avec la dispersion de polymère-polyol avant de mettre cette dernière en contact avec le polyisocyanate.

10 40. Mousse de polyuréthane, telle qu'obtenue par le procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 38 et 39.

15

20

25

30

35

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Rapport de recherche de type international
 établi en vertu de l'article 21 § 9
 de la loi belge sur les brevets d'invention
 du 28 mars 1984

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE		RÉFÉRENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE 4OPRI/V.E./242	
Demande nationale belge n° 08801308		Date du dépôt 17 novembre 1988	
		Date de priorité revendiquée	
Déposant (nom) NEW CARBOCHIMIQUE S.A.			
Date de requête de la recherche de type international 4 janvier 1989		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale. SN 12633 BE	
I, CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl. ⁴ C 08 F 283/06; C 08 G 18/63			
II, DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification	Symboles de la classification		
Int.Cl. ⁴	C 08 F; C 08 G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III, ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV, ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION, ET/OU CONSTATATION RELATIVE A L'ETENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

V. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Citation du document, avec indication, si nécessaire, des passages pertinents	N° des revendications visées
X	EP, A2, 0262653 (UNION CARBIDE CORPORATION) 6 avril 1988 voir revendications 1-27 --	1,3-5,8,9, 11-13,16, 19-40
A	US, A, 4458038 (GERHARD G. RAMLOW et al.) 3 juillet 1984 voir revendications 1 et 2 cité dans la demande -----	2,10

* Catégories spéciales de documents cités :

A: document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E: document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L: document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O: document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

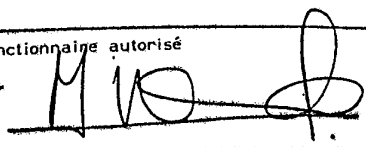
P: document publié avant la date de dépôt international, mais postérieur à la date de priorité revendiquée

T : document ultérieur cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X: document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

Y: document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de la même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

&: document qui fait partie de la même famille de brevets

VI. CERTIFICATION	
Date d'achèvement effectif de la recherche de type international 14 mars 1989	Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Administration chargée de la recherche internationale	Signature d'un fonctionnaire autorisé M. VAN MOL 

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL
RELATIF A LA DEMANDE NO.**

BE 8801308

SN 12633

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche de type international visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04/04/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0262653	06-04-88	JP-A- 63165433	08-07-88
US-A- 4458038	03-07-84	EP-A,B 0091036	12-10-83
		JP-A- 59089317	23-05-84
		US-A- 4454255	12-06-84
		US-A- 4550194	29-10-85
		CA-A- 1218174	17-02-87
		AU-B- 563601	16-07-87
		US-A- 4689354	25-08-87
		DE-A- 3378415	15-12-88