

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 649 984

②1 N° d'enregistrement national :

90 09225

⑤1 Int Cl^B : C 08 G 63/42, 63/127, 18/42; C 08 L 75/06;
C 09 K 21/14 // (C 08 L 75/06, 67:00).

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 juillet 1990.

③0 Priorité : GB, 22 juillet 1989, n° 8916824.9.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 25 janvier 1991.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CIBA-GEIGY AG, Société
par actions. — CH.

⑦2 Inventeur(s) : James Gainer.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Armengaud Jeune, Cabinet Lepeudry.

⑤4 Polyesters d'acides carboxyliques aromatiques et d'oxydes d'alkylènes, leur préparation et leur emploi pour empêcher la formation de fumées et gaz toxiques dans la combustion de polyuréthanes.

⑤7 Polyesters ayant un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g, qui proviennent de :

I. A un composant aromatique à quatre groupes carboxyliques ou un anhydride de celui-ci et facultativement B un ou plusieurs composants ayant de 2 à 12 groupes carboxyliques, de préférence de 2 à 4, ou bien de 1 à 6 groupes d'anhydrides carboxyliques, de préférence 1 ou 2, composants qui sont choisis parmi les suivants :

B1 un acide carboxylique aliphatique en C₂ à C₁₆;

B2 un acide carboxylique cyclique non-aromatique en C₇ à C₁₆; et

B3 un acide carboxylique aromatique en C₈ à C₁₆;

II. facultativement C un ou plusieurs composants polyhydroxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, mais de préférence aliphatiques, ayant de 2 à 8 hydroxyles, de préférence de 2 à 4; et

III. D un oxyde d'alkylène.

Ces polyesters suppriment le dégagement de fumées et gaz toxiques au cours de la combustion de polyuréthanes.

FR 2 649 984 - A1

5

10 POLYESTERS D'ACIDES CARBOXYLIQUES AROMATIQUES ET D'OXYDES
D'ALKYLENES. LEUR PREPARATION ET LEUR EMPLOI POUR EMPECHER
LA FORMATION DE FUMÉES ET GAZ TOXIQUES DANS LA COMBUSTION
DE POLYURETHANES.

15 La présente invention concerne la suppression de la
formation de fumées et gaz toxiques au cours de la
combustion de matières polymères naturelles ou
synthétiques, notamment de celles à groupes isocyanates
telles que mousses de polyuréthanes souples ou rigides que
20 l'on utilise dans l'ameublement, le transport, la
décoration, l'isolement et le bâtiment.

Les acides carboxyliques sont des composés bien connus
pour se carboniser et on les considère intéressants comme
additifs destinés à supprimer les fumées de combustions,
25 mais des composés acides réagissent avec les composants
servant à la fabrication de polyuréthanes, et il est très
difficile de les incorporer dans une mousse de
polyuréthane, en particulier dans des mousses souples, et
de ce fait ils n'ont guère d'intérêt pour le fabricant de
30 telles mousses.

Des esters d'acides polycarboxyliques sont indiqués
dans l'EP 75424 comme additifs à des mousses de
polyuréthanes pour supprimer les fumées de combustion, mais
uniquement quand ils sont associés à d'autres composants,
35 et de plus les esters d'acides polycarboxyliques et de

simples monoalcools ne diminuent pas les fumées que produit la combustion de la mousse.

5 D'une manière étonnante, les présents demandeurs ont trouvé que certains polyesters diminuent beaucoup à la fois la vitesse de formation et les taux de fumées et gaz toxiques dans la combustion de mousses de polyuréthanes. En outre, ces polyesters agissent seuls et il n'est pas nécessaire de leur ajouter d'autres composants, bien que cela soit possible si on veut, et de plus les polyesters de 10 la présente invention peuvent être facilement incorporés dans les mousses de polyuréthanes dans les conditions normales de fabrication de ces mousses.

La présente invention apporte ainsi des polyesters ayant un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g, qui 15 proviennent de :

I (A) un composant aromatique à quatre groupes carboxyliques ou un anhydride de celui-ci et facultativement (B) un ou plusieurs composants ayant de 2 à 12 groupes carboxyliques, de préférence de 2 à 4, ou 20 bien de 1 à 6 groupes d'anhydrides carboxyliques, de préférence 1 ou 2, composants qui sont choisis parmi les suivants :

(B1) un acide carboxylique aliphatique en C_2 à C_{16} ;
(B2) un acide carboxylique cyclique non-aromatique en 25 C_7 à C_{16} ; et

(B3) un acide carboxylique aromatique en C_8 à C_{16} ;
II facultativement (C) un ou plusieurs composants polyhydroxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, mais de préférence aliphatiques, ayant de 2 à 30 8 hydroxyles, de préférence de 2 à 4 ; et

III (D) un oxyde d'alkylène.

Des exemples d'acides (A) appropriés comprennent les acides pyromellitique, naphthalène-tétracarboxylique, 3,3',4,4'-benzophénone-tétracarboxylique, 3,3',4,4'-diphé- 35 nyle-tétracarboxylique, 3,3',4,4'-diphényléther-tétracar-

boxylique et 3,3',4,4'-diphénylsulfone-tétracarboxylique, ainsi que leurs anhydrides et dérivés halogénés, le composant (A) préféré étant cependant l'acide pyromellitique ou son dianhydride.

5 L'acide carboxylique aliphatique (B^1) peut être saturé ou insaturé, mais il sera de préférence saturé, et il peut avoir ou non des substituants, à savoir un ou plusieurs halogènes, groupes amino ou de préférence des hydroxyles. Des exemples de tels acides aliphatiques appropriés
10 comprennent les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique et adipique, des mélanges du commerce d'acides dicarboxyliques, par exemple un mélange AGS (mélange d'acide adipique, glutarique et succinique), ainsi que les acides pimélique, azélaïque, sébacique, malique, tartrique,
15 citrique, dibromosuccinique, éthylènediamine-tétracarboxylique, maléique, fumarique, itaconique, méthylène-glutarique, dichloromaléique et polymaléique et leurs anhydrides, avec une préférence pour un acide saturé, plus spécialement un acide dicarboxylique et notamment l'acide
20 adipique.

L'acide cyclique non-aromatique (B^2) peut être interrompu par un atome d'oxygène ou substitué par un ou plusieurs groupes cétone, des exemples appropriés étant des acides cyclopentane - ou cyclohexane - polycarboxyliques,
25 cyclopentanone - ou cyclohexanone - polycarboxyliques, tétrahydrofurane - polycarboxylique et leurs anhydrides, des acides tétracarboxyliques et leurs anhydrides, notamment l'acide tétrahydrofurane - tétracarboxylique, étant préférables.

30 L'acide aromatique (B^3) peut avoir de 2 à 4 groupes carboxyliques ou bien 1 ou 2 groupes anhydrides et il peut être sans substituant ou porter un ou plusieurs atomes d'halogènes. Des exemples de tels acides appropriés comprennent les acides phtalique, isophtalique,
35 téréphtalique, naphthalène-dicarboxylique, trimellitique,

naphtalène-tétracarboxylique, 3,3',4,4'-benzophénone-tétracarboxylique et 3,3',4,4'-biphényle-tétracarboxylique, ainsi que leurs anhydrides et dérivés halogénés, par exemple l'acide 3,5,6-tribromotrimellitique et son anhydride. Comme acides (B³) on donne la préférence à des acides dicarboxyliques, notamment aux acides phtalique, isophtalique, et téréphtalique.

Le composant polyhydroxylique (C) peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, il peut avoir comme substituants un ou plusieurs atomes d'halogènes, et ce peut être un polyol aliphatique saturé avec de 2 à 52 atomes de carbone et de 2 à 4 hydroxyles, ou bien un alcool cycloaliphatique avec de 6 à 10 atomes de carbone et de 2 à 4 hydroxyles.

Des exemples de diols aliphatiques appropriés (C) comprennent l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le 1-4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1-10-décane-diol, le diéthylène-glycol, des polyoxyalkylène-glycols à diverses masses moléculaires, tels que les polyéthylène-glycols 200, 400, 600 et 1000, les polypropylène-glycols 200, 425, 700 et 1000, ainsi que des glycols halogénés comme le dibromonéopentyl-glycol, tandis que des exemples de composants (C) à 3 ou 4 groupes hydroxyliques sont le triméthyloléthane, le 1,1,1-triméthylol-propane, le 1,2,6-hexane-triol, le glycérol et le pentaérythritol.

Des exemples de polyols cycloaliphatiques appropriés sont le cyclohexane-1,2- ou 1,4-diméthanol ainsi que la cyclohexanone- et le cyclohexanol-2,2',6,6'-tétraméthanols.

Des exemples de polyols aromatiques appropriés (C) comprennent des diols tels que catéchol, résorcinol, hydroquinone, naphtalène-diols, bisphénol A, anthraquinone-diols, benzène-1,2- ou 1,4-diméthanol, biphenyle-4,4'-diméthanol et leurs dérivés halogénés.

Il est préférable que le polyester comprenne un composant (C), qui sera de préférence un composé

aliphatique, plus spécialement un diol et notamment le diéthylène-glycol ou un polyoxyalkylène-glycol.

Des exemples d'oxydes d'alkylènes (D) sont les oxydes d'éthylène et de propylène ou un mélange de ces oxydes.

5 On peut préparer les polyesters de cette invention par des procédés connus, par exemple estérification ou transestérification. On peut par exemple pour cela faire réagir un acide polycarboxylique ou son anhydride (A) et tous autres composants acides (B) avec le composant
10 polyhydroxylique (C) à des températures de 20 à 300°C, le polyol (C) pouvant servir de solvant ou bien dans un autre solvant approprié comme la méthyléthylcétone, le tétrahydrofurane, le toluène ou un xylène, jusqu'à ce que l'indice d'acide soit compris entre 10 et 100 mg de KOH/g,
15 de préférence entre 20 et 40 mg de KOH/g, puis on fait réagir le polyester ainsi formé avec l'oxyde d'alkylène (D), de préférence en présence d'un catalyseur approprié comme le bicarbonate de sodium et de préférence aussi dans un solvant tel que le toluène ou un xylène, jusqu'à ce que
20 l'indice d'acide tombe au-dessous de 3 mg de KOH/g, la réaction entre les composants (A), (B) et (C) pouvant se faire en présence d'un catalyseur tel qu'un alcoxyde d'étain ou de titane, le N-méthylimidazole, la triéthylène-diamine, la triphénylphosphine, l'acide p-toluènesulfonique ou tout autre catalyseur connu.

25 On peut aussi faire réagir directement avec l'oxyde d'alkylène (D) l'acide polycarboxylique ou son anhydride (A) et tous autres composants acides (B) jusqu'à ce que l'indice d'acide soit inférieur à 3 mg de KOH/g.

30 Les polyesters de la présente invention peuvent être employés dans diverses matières plastiques pour supprimer les fumées de combustion, mais ils conviennent particulièrement bien dans des matières à liaisons isocyanates, tout spécialement dans des polyisocyanurates
35 et des polyuréthanes et notamment dans des mousses souples

ou rigides à base de diisocyanato-toluène (TDI) et de 4,4'-
diisocyanato-diphénylméthane (MDI), et plus particu-
lièrement dans des mousses souples ordinairement à base de
TDI, qui servent dans l'ameublement moderne, comme
5 garnitures et armatures. Ces polyuréthanes peuvent être par
exemple à base de polyesters-polyols ou de polyéthers-
polyols, de trialcanolamines ou encore de polyols aminés,
par exemple ceux de produits d'addition d'oxydes alkylènes
et d'amines ou d'ammoniac. Des exemples de polyéthers
10 polyols sont ceux à base de copolymères d'oxydes d'éthylène
ou de propylène, ainsi que des polyols modifiés tels que
polyols polymères, (par exemple polyéthers-polyols auxquels
ont été greffées des charges polyvinyliques), ou bien des
polyéthers-polyols contenant des particules dispersées de
15 polyurée ou des produits de réaction de composés
polyhydroxyaminés et de polyisocyanates. Des exemples de
polyesters-polyols comprennent des poly(adipates
d'oxydiéthylène), des poly(terephthalates d'oxydiéthylène)
et des polycaprolactones. Toutes ces matières peuvent
20 comprendre divers agents de gonflement ou agents porogènes,
tels que eau, dioxyde de carbone et hydrocarbures
perhalogénés, comme le chlorure de méthylène, des gaz
liquéfiés à point d'ébullition inférieur à 27°C et
supérieur à 15°C ou autres gaz inertes tels qu'azote,
25 dioxyde de carbone ajouté tel quel, méthane, hélium ou
argon. Des gaz préalablement liquéfiés appropriés
comprennent des fluorocarbures aliphatiques et
cycloaliphatiques qui se vaporisent à la température ou au-
dessous de la température de la masse moussante, gaz qui
30 sont au moins partiellement fluorés et peuvent comporter
aussi d'autres halogènes. Des exemples de fluorocarbones
préférés comme agents porogènes sont le
trichloromonofluorométhane, le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane,
l'hexafluorocyclobutane et l'octafluorocyclo-butane.
35 D'autres adjuvants ou leurs résidus pouvant être également

incorporés dans ces matières sont des catalyseurs, par exemple des composés de l'étain comme l'octoate stanneux, l'acétate et le laurate de dibutylétain, des surfactifs et émulsionnants tels que dérivés de substitution du nonylphénol, produits de condensation d'acides gras et d'oxyde d'éthylène, copolymères séquencés d'oxydes d'alkylènes ou composés du silicium tels que poly(diméthylsiloxanes), poly(phénylméthylsiloxanes) ou encore copolymères de greffage de poly(diméthylsiloxanes) et de polyoxyalkylènes, ainsi que des agents d'ignifugeage tels qu'hydrate d'alumine, hydroxyde de magnésium, composés halogénés et/ou phosphorés comprenant des sels de métaux d'acides phosphoniques, oxydes d'antimoine, composés du bore comme le borax, ou encore graphite, par exemple graphite exfolié, matières céramiques ou mélamine et dérivés de la mélamine, par exemple des sels de mélamine. Des sels de mélamine qui conviennent sont le borate et le cyanurate de mélamine, le phosphate de dimélamine, ainsi que des phosphonates, sulfonates et carboxylates de mélamine comme le phtalate, le stéarate et l'oxalate. Si l'on ajoute un agent ignifuge, le rapport pondéral du polyester à cet agent dans la matière combustible pourra être compris entre 10:90 et 90:10. Si l'on veut on peut aussi ajouter des produits intumescents, par exemple des polyphosphates d'ammonium.

A part les composés d'étain le catalyseur comprendra de préférence une amine, des amines appropriées pouvant comprendre une ou plusieurs des suivantes : N,N'-diméthylcyclohexylamine, méthyl-dicyclohexylamine, N-méthylmorpholine, N-éthylmorpholine, N-octadécylmorpholine, triéthylamine, tributylamine, trioctylamine, N,N,N',N'-tétraméthylène-diamine, N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butane-diamine, triéthanolamine, N,N-diméthyléthanolamine, triisopropanolamine, N-méthyl-diéthanolamine, éther bis(2-di-méthylaminoéthylrique), hexadécyldiméthylamine, N,N-

diméthylbenzylamine, triméthylamine, triéthylène-diamine (c'est-à-dire le 1,4-diazabicyclo 2.2.2-octane), formiate et autres sels de triéthylène-diamine, produits d'addition d'oxyalkylènes aux groupes amino d'amines primaires ou secondaires, et autres amines catalytiques telles que
5 celles qui sont bien connues dans la fabrication de polyuréthanes.

Ainsi, la présente invention apporte également une composition qui comprend une matière combustible, de
10 préférence une mousse de polyuréthane à liaisons uréthane, avec un polyester de cette invention pour supprimer les fumées et gaz toxiques de sa combustion. On peut incorporer le polyester par mélange avec la formule du polyol avec laquelle on forme le polyuréthane, avant le mélange avec
15 l'isocyanate, et le polyester, qui est lui-même un polyol, peut être ajouté dans une proportion de 5 à 100% du poids du polyol, de préférence de 10 à 30%, polyester qui peut ainsi constituer la totalité du polyol formant le polyuréthane.

20 Cette invention comprend ainsi également un polyuréthane, en particulier une mousse de polyuréthane, formée avec un diisocyanate ou un polyisocyanate et un polyester tel qu'il a été défini.

Les compositions de la présente invention peuvent
25 servir dans une grande variété de domaines, par exemple pour des chaises et fauteuils, canapés, tabourets et autres sièges, pour des matelas, coussins et oreillers, comme mousses de dos de tapis, pour des rideaux et composites textiles ainsi que comme mousses isolant de la chaleur et
30 du son. Dans ces usages on utilise souvent les présentes compositions dans des composites ou ensembles avec une large variété d'autres matières comprenant textiles naturels ou synthétiques, par exemple cuir, coton, laine, polyesters et polyamides, résines acryliques, chlorure de
35 polyvinyle, polypropylène, et velours de viscose ; autres

rembourrages, doublures et triplures, sangles, barrières et autres matériaux de construction variés, tels que bois, métaux, matières plastiques, plaques de plâtre, fibres de verre, etc... On peut encore ajouter d'autres produits destinés à diminuer les possibilités d'inflammation et le dégagement de fumées et gaz toxiques, par exemple interdoublures, mousses formant barrière et textiles ignifugés.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

Exemple 1 : dans un récipient de réaction avec agitateur efficace on met 30,5 g (0,12 mole) d'acide pyromellitique, 17,5 g (0,12 mole) d'acide adipique et 127,2 g (1,20 mole) de diéthylène-glycol, que l'on porte lentement à 200°C sous un courant d'azote, et on maintient le mélange à cette température tout en éliminant par distillation l'eau de condensation formée à une température de tête de la colonne de 100°C ± 5°C, réaction dont le déroulement est contrôlé par des déterminations de l'indice d'acide. A un indice d'acide de 20 mg KOH/g on refroidit le mélange de réaction, on adapte à l'appareil un réfrigérant à reflux et on ajoute 232 g (4 mole) d'oxyde de propylène, 200 ml de toluène et une proportion catalytique d'hydrogencarbonate de sodium, la réaction étant également contrôlée par des déterminations de l'indice d'acide jusqu'à moins de 2 mg KOH/g. On élimine alors sous pression réduite l'excès d'oxyde de propylène, le toluène et le diéthylène-glycol restant, ce qui laisse une matière huileuse ayant un indice d'acide de 1,9 mg KOH/g, un indice d'hydroxyle de 309 mg KOH/g et une viscosité de 9,875 Pa.s.

Exemple 2 : dans un récipient de réaction avec agitateur efficace on met 30,5 g (0,12 mole) d'acide pyromellitique, 17,5 g (0,12 mole) d'acide adipique et 127,2 g (1,20 mole) de diéthylène-glycol, que l'on porte lentement à 200°C sous un courant d'azote, et on maintient

le mélange à cette température tout en éliminant par distillation l'eau de condensation formée à une température de tête de la colonne de $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, réaction dont le déroulement est contrôlé par des déterminations de l'indice d'acide. A un indice d'acide de 30 mg KOH/g on refroidit le mélange de réaction, on adapte à l'appareil un réfrigérant à reflux et on ajoute au mélange 116 g (2 mole) d'oxyde de propylène, 200 ml de toluène et une proportion catalytique d'hydrogénocarbonate de sodium, la réaction étant également contrôlée par des déterminations de l'indice d'acide jusqu'à moins de 2 mg KOH/g. On élimine alors sous pression réduite l'excès d'oxyde de propylène, le toluène et le diéthylène-glycol restant, ce qui laisse une matière huileuse ayant un indice d'acide de 2,8 mg KOH/g, un indice d'hydroxyle de 326 mg KOH/g et une viscosité de 8,900 Pa.s.

Exemple 3 : on met dans un récipient de réaction 65,4 g (0,3 mole) de dianhydride de l'acide pyromellitique et 1200 g (1,2 mole) de polypropylène-glycol 1000, que l'on porte lentement à 200°C sous un courant d'azote, et on maintient le mélange à cette température tout en éliminant par distillation l'eau de distillation formée à une température de tête de la colonne de $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, réaction dont le déroulement est contrôlé par des déterminations de l'indice d'acide. A un indice d'acide de 23,7 mg KOH/g on refroidit le mélange de réaction, on adapte à l'appareil un réfrigérant à reflux et on ajoute au mélange 174 g (3,0 mole) d'oxyde de propylène ainsi qu'une proportion catalytique d'hydrogénocarbonate de sodium.

On contrôle également le déroulement de cette réaction par des déterminations de l'indice d'acide jusqu'à moins de 2 mg KOH/g, puis on élimine alors l'excès d'oxyde de propylène sous pression réduite, ce qui laisse une matière huileuse ayant un indice d'acide de 1,9 mg KOH/g, un indice d'hydroxyle de 112 mg KOH/g et une viscosité de 0,7 724 Pa.s.

Exemple 4 : dans un récipient de réaction avec agitateur efficace on met 50,8 g (0,2 mole) d'acide pyromellitique, 116,0 g (2,0 mole) d'oxyde de propylène et 100 ml de tétrahydrofurane, que l'on porte lentement à la température du reflux, la réaction étant contrôlée par des déterminations de l'indice d'acide. A un indice d'acide de 59 mg KOH/g on ajoute une proportion catalytique d'hydrogénocarbonate de sodium et on contrôle l'indice d'acide jusqu'à 42 mg KOH/g. On évapore alors à siccité le mélange de réaction, on met la matière huileuse restante dans un récipient de réaction avec 58,0 g (1,0 mole) d'oxyde de propylène et 100 ml de toluène et on porte lentement le mélange à la température du reflux. A un indice d'acide de 9 mg KOH/g on ajoute une autre proportion catalytique d'hydrogénocarbonate de sodium et on contrôle le déroulement de la réaction jusqu'à un indice d'acide de moins de 2 mg KOH/g. On élimine alors sous pression réduite l'excès d'oxyde de propylène et le toluène, ce qui laisse une matière huileuse ayant un indice d'acide de 1,0 mg KOH/g et un indice d'hydroxyle de 321 mg KOH/g.

L'emploi des nouvelles compositions de polyesters de la présente invention comme additifs destinés à réduire efficacement les quantités de fumées et gaz toxiques que dégage la combustion de mousses de polyuréthanes souples est montré dans les exemples 5 à 7 suivants.

Exemple 5 : on forme une mousse de polyuréthane souple avec les matières suivantes :

	<u>Parties pondérales</u>
Polyéther-polyol ¹	100,0
30 Eau	4,7
N,N-diméthyléthanolamine	0,4
Dilaurate de dibutylétain	0,25
Surfactif siliconique ²	1,0
Diisocyanato-toluène 80:20 (TDI)	55,5
35 ¹ Caradol ^R 48/2 de Shell Chemicals	

²Polyurax^R SC 246 de BP Chemicals

On mélange le polyol avec l'eau, la N,N-diméthyléthanolamine et le surfactif dans un mélangeur à hélice à quatre pales tournant à 2000 tours par minute.

5 On ajoute ensuite le dilaurate de dibutylétain, on agite pendant 5 secondes puis on ajoute rapidement le TDI préalablement pesé, on mélange pendant 5 secondes puis on verse le mélange dans un moule, on laisse gonfler la mousse formée et on la garde pendant 24 heures à 23°C et 50%
10 d'humidité relative.

On la découpe ensuite en cubes de 5 g ($\pm 0,2g$) et on détermine de la manière suivante la quantité de fumées produites par sa combustion d'après la méthode normalisée Aminco NBS Smoke Chamber décrite dans l'ASTM E662, mais
15 suivant un procédé d'essai modifié. On place l'échantillon de mousse sur une toile métallique portée par un trépied, dans la chambre à fumées, et on l'enflamme avec une allumette, chaque échantillon de mousse étant examiné en trois exemplaires. On calcule la densité optique spécifique
20 moyenne aux temps de une minute (D_1), deux minutes (D_2) et trois minutes (D_3) après l'allumage et on enregistre également la densité optique moyenne maximale corrigée pour tenir compte du dépôt de suie sur les lentilles (D_{max} (corr)). Les résultats obtenus sont groupés au tableau 1
25 ci-après.

Exemples 6 et 7 : on prépare comme dans l'exemple 5 précédent des échantillons de mousse de polyuréthane souple contenant les compositions de polyesters de la présente invention en mélangeant la proportion appropriée de
30 composition avant d'ajouter le dilaurate de dibutylétain et le TDI, les proportions étant indiquées au tableau 1 en parties pour cent parties du polyol (pcp).

Si l'on peut employer ces compositions de polyesters sans qu'il soit nécessaire d'en modifier notablement la
35 formule, les spécialistes de ces questions comprendront

bien que l'on peut cependant effectuer de légères modifications, par exemple en ce qui concerne la concentration du catalyseur, pour adapter les propriétés de la mousse produite.

- 5 On prépare les échantillons de mousse et on les examine comme dans l'exemple 5, les densités optiques trouvées étant indiquées au tableau 1.

Tableau 1

Exemple No.	Produit de l'exemple	Quantités pcp	Densités optiques			
			D ₁	D ₂	D ₃	D _{max} (corr)
5	Témoin	-	85	85	85	83
6	1	30	6	41	48	48
15	7	30	8	34	36	37

- Ces résultats montrent que l'incorporation des polyesters de l'invention à la mousse de polyuréthane souple diminue bien la quantité totale des fumées que produit la combustion par rapport à la mousse non-traitée (exemple 5), quantité déterminée d'après la densité optique maximale corrigée, et de plus ces polyesters diminuent beaucoup la vitesse à laquelle se forment les fumées, ceci d'après les valeurs de la densité optique après 1, 2 et 3 minutes (D₁, D₂ et D₃).

L'exemple qui suit illustre l'emploi des nouveaux polyesters de cette invention comme polyols de mousses de polyuréthanes souples.

- 30 Exemple 8 : on prépare un mousse souple suivant la méthode de l'exemple 5, mais avec les matières suivantes :

parties pondérales

Produit de l'exemple 3	100,0
Eau	5,0
N-méthylmorpholine	1,5
35 Surfactif Siliconique ²	2,0

Octoate stanneux 0,15
Diisocyanato-toluène 66,0.

5 On examine sur cette mousse le dégagement de fumées suivant la méthode de l'exemple 5, ce qui donne les résultats suivants montrant que la combustion de cette mousse dégage moins de fumées que la mousse témoin de l'exemple 5.

Densités optiques

	D ₁	D ₂	D ₃	D _{max} (corr)
10	48	69	72	72

REVENDICATIONS

1. Polyesters ayant un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g qui proviennent de :

5 I (A) un composant aromatique à quatre groupes carboxyliques ou un anhydride de celui-ci et facultativement (B) un ou plusieurs composants ayant de 2 à 12 groupes carboxyliques, de préférence de 2 à 4, ou bien de 1 à 6 groupes d'anhydrides carboxyliques, de préférence 1 ou 2, composants qui sont choisis parmi les
10 suivants :

(B1) un acide carboxylique aliphatique en C₂ à C₁₆ ;

(B2) un acide carboxylique cyclique non-aromatique en C₇ à C₁₆ ; et

(B3) un acide carboxylique aromatique en C₈ à C₁₆ ;

15 II facultativement (C) un ou plusieurs composants polyhydroxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques, mais de préférence aliphatiques, ayant de 2 à 8 hydroxyles, de préférence de 2 à 4 ; et

III (D) un oxyde d'alkylène.

20 2. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (A) est l'acide pyromellitique ou son dianhydride.

25 3. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (B) est un acide carboxylique aliphatique saturé (B1).

4. Polyester selon la revendication 3 dont le composant (B1) est un acide dicarboxylique.

5. Polyester selon la revendication 4 dont le composant (B1) est l'acide adipique.

30 6. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (B) est un composant cyclique non-aromatique (B2) qui est un acide tétracarboxylique ou son anhydride.

35 7. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (B) est un composant aromatique (B3) ayant deux groupes carboxyliques.

8. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (C) est un composant du polyester, et c'est un composant aliphatique.

5 9. Polyester selon la revendication 8 dont le composant (C) est un diol.

10. Polyester selon la revendication 9 dont le composant (C) est le diéthylène-glycol ou un polyoxyalkylène-glycol.

10 11. Polyester selon la revendication 1 dont le composant (D) est l'oxyde d'éthylène ou de propylène ou un mélange des deux.

15 12. Un procédé de préparation des polyesters selon la revendication 1 d'après lequel on fait réagir le composant (A) ou bien les composants (A) et (B) avec le composant polyhydroxylique (C) à des températures de 20 à 300°C jusqu'à ce que l'indice d'acide se situe entre 10 et 100 mg de KOH/g, puis on fait réagir le polyester ainsi formé avec un oxyde d'alkylène (D) jusqu'à ce que l'indice d'acide soit inférieur à 3 mg de KOH/g.

20 13. Un procédé de préparation des polyesters selon la revendication 1 dans lequel on fait réagir le composant (A), ou bien les composants (A) et (B), avec un oxyde d'alkylène (D) jusqu'à ce que l'indice d'acide soit inférieur à 3 mg de KOH/g.

25 14. Une composition qui comprend une matière combustible à liaisons uréthane, avec un polyester tel que défini à la revendication 1 comme additif destiné à supprimer le dégagement de fumées et gaz toxiques lors d'une combustion de la matière.

30 15. Une composition selon la revendication 14 dont la matière combustible est une mousse de polyuréthane.

35 16. Une composition selon la revendication 15 dans laquelle la proportion du polyester est de 5 à 100% du poids du polyol avec lequel on fabrique la mousse de polyuréthane.

17. Une composition selon la revendication 16 dans laquelle la proportion du polyester est de 10 à 30%.

18. Une composition selon la revendication 14 qui contient également un agent d'ignifugeage.

5 19. Une composition selon la revendication 18 dans laquelle l'agent d'ignifugeage est choisi parmi des hydrates d'alumine, l'hydroxyde de magnésium, des composés halogénés ou phosphorés, des oxydes d'antimoine, des composés du bore, le graphite, des matières céramiques, la
10 mélamine ou des dérivés de la mélamine.

20. Une mousse de polyuréthane formée avec un diisocyanate ou un polyisocyanate et un polyester selon la revendication 1.