

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27250

(54)

Procédé de fabrication de polyols polymères et utilisation de ces derniers pour la fabrication de polyuréthane.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 G 18/32; C 08 F 12/08, 20/44; C 08 G 18/76.

(22)

Date de dépôt..... 22 décembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 25 décembre 1979, n° 167665/1979 et 28 décembre 1979, n° 170325/1979.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71)

Déposant : ASAHI GLASS COMPANY LTD, société de droit japonais, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Shigeyuki Kozawa, Takao Doi et Nobuaki Kunii.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Malémont,
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un polyol polymère, ainsi qu'un polyuréthane obtenu en utilisant ce polyol polymère. Plus précisément, elle

5 concerne un procédé de fabrication d'un polyol polymère par polymérisation d'un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans un polyol spécifique ayant un groupement insaturé polymérisable, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un polyuréthane obtenu en utilisant le polyol polymère.

10 Le composé que l'on obtient en polymérisant un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans un polyol tel qu'un polyol de polyéther ou un polyol de polyester, ou un mélange de ceux-ci, est appelé "polyol polymère". On utilise ce polyol polymère comme produit de

15 départ pour fabriquer des mousses de polyuréthane et des élastomères de polyuréthane. Les polyols polymères sont classés en deux groupes. Un premier type de polyols polymères est obtenu en polymérisant un monomère dans un polyol n'ayant pratiquement pas de groupement insaturé polymérisable. Les polyols polymères de ce groupe sont décrits dans

20 les brevets U.S. N° 3.383.351 et 3.523.093 et dans le brevet britannique N° 1.040.452.

L'autre type de polyols polymères est obtenu en polymérisant un monomère dans un polyol ayant un groupement

25 insaturé polymérisable. En raison de leur stabilité en dispersion, ces derniers polyols polymères sont considérés supérieurs, mais d'un point de vue de la facilité de fabrication et de considérations économiques, ces derniers polyols polymères ne sont pas satisfaisants.

30 La présente invention concerne ce dernier type de polyols polymères.

Les polyols polymères que l'on obtient en polymérisant un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable (appelé "monomère") dans un polyol ayant un groupement

35 insaturé polymérisable (appelé "polyol insaturé") sont décrits dans les brevets US N° 3.652.639, N° 3.823.201, N° 3.966.521 et N° 4.032.485.

Selon ces brevets antérieurs, on obtient les polyols insaturés en faisant réagir un polyol saturé avec un

polyacide carboxylique insaturé tel que l'anhydride maléique, puis en faisant réagir un oxyde d'alkylène ; ou bien en faisant réagir un époxyde insaturé, tel que l'éther allyle glycidylique, avec un polyol saturé. Cependant, 5 lorsqu'on utilise l'acide insaturé, le groupement acide carboxylique qui n'a pas réagi subsiste habituellement, ou bien l'ester du polyol insaturé se décompose facilement lors de la préparation d'un polyol polymère, en formant un groupement acide carboxylique, ce qui fait que l'on obtient 10 de manière désavantageuse des polyols polymères ayant un indice d'acide élevé. L'emploi du polyol polymère ayant un haut indice d'acide pour la fabrication d'un polyuréthane est gênante dans la réaction de formation de la liaison uréthane, ce qui fait que l'on ne peut obtenir le poly- 15 uréthane voulu. Des points de vue technologique et économique, les polyols insaturés connus ne sont pas satisfaisants pour la fabrication de polyuréthanes.

C'est donc un objectif de la présente invention de procurer un procédé de fabrication d'un polyol polymère en 20 utilisant un polyol insaturé stable obtenu par un procédé commode.

Un autre objectif de la présente invention est de procurer un procédé de fabrication d'un polyol polymère stable empêchant une séparation de phases.

25 Encore un autre objectif de la présente invention est de procurer un polyol polymère permettant de fabriquer une mousse de polyuréthane qui est relativement plus dure que la mousse de polyuréthane que l'on obtient en utilisant le polyol polymère classique.

30 Des objectifs de la présente invention ont été atteints en fabriquant un polyol polymère par polymérisation d'un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable, dans un polyol insaturé ayant une liaison azotée telle qu'une liaison uréthane, une liaison urée ou une autre 35 liaison azotée formée en faisant réagir un groupement isocyanate avec un groupement à hydrogène actif ou dans un mélange de polyols comportant le polyol insaturé.

Le polyol insaturé à liaison azotée sera désigné ici par "polyol insaturé LA". Le composé insaturé à hydrogène

actif sera désigné par "HA insaturé". Le polyol pratiquement saturé sera désigné par "polyol saturé".

Le mélange du polyol insaturé LA et d'un autre polyol sera désigné par "mélange de polymères comportant le polyol insaturé LA".

On peut obtenir le polyol insaturé LA (ou le mélange de polyols comprenant le polyol insaturé LA) en faisant réagir un polyisocyanate ayant au moins deux groupements isocyanate avec un polyol saturé ayant au moins deux groupement hydroxyle et avec un HA insaturé ayant au moins un groupement à hydrogène actif et au moins un groupement insaturé polymérisable. On peut également obtenir le polyol insaturé LA en faisant réagir un polyisocyanate ayant au moins deux groupements isocyanate soit avec le polyol saturé, soit avec le HA insaturé, puis en faisant réagir le produit qui a au moins un groupement isocyanate avec le polyol saturé ou le HA insaturé que l'on n'a pas fait réagir précédemment. Le polyol insaturé ou le mélange de polyols insaturés résultant doit avoir au moins 1,7 groupement hydroxyle en moyenne par molécule du polyol.

On produit le polyol polymère en polymérisant le monomère dans le polyol insaturé LA ou dans le mélange de ces polyols. Le polyol ou le mélange de polyols insaturés LA peut être obtenu par le procédé susmentionné. Autrement dit, on produit le polyol polymère en polymérisant le monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans le polyol insaturé LA ayant au moins deux liaisons azotées formées par la réaction de groupements isocyanate et de groupements à hydrogène actif, et au moins un groupement insaturé polymérisable et au moins 1,7 groupement hydroxyle en moyenne.

On peut également produire le polyol polymère en polymérisant le monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans le polyol insaturé LA ou le mélange de ces polyols que l'on obtient en faisant réagir un polyisocyanate ayant au moins deux groupements isocyanate avec un mélange d'un polyol saturé ayant au moins deux groupements hydroxyle et d'un HA insaturé ayant au moins un hydrogène actif et d'au moins un groupement insaturé polymérisable de

manière à former un polyol ayant au moins 1,7 groupement hydroxyle en moyenne ou un mélange de tels polyols, ou bien en faisant réagir le polyisocyanate avec le polyol saturé ou avec le HA insaturé pour former un composé ayant au moins un groupement isocyanate, puis en faisant réagir le composé avec celui qui n'avait pas réagi de manière à former un polyol ayant au moins 1,7 groupement hydroxyle en moyenne, ou un mélange de tels polyols, que l'on peut encore diluer avec un polyol saturé.

On forme la liaison azotée dans le polyol insaturé LA en faisant réagir le groupement isocyanate avec le groupement à hydrogène actif. Le groupement à hydrogène actif peut être un groupement hydroxyle, un groupement amine, un groupement acide carboxylique, ou un groupement SH, et c'est de préférence un groupement hydroxyle. La liaison azotée (LA) peut être une liaison uréthane, une liaison urée, une liaison biuret, une liaison allophanate, etc ..., et c'est de préférence une liaison uréthane ou une liaison urée, et on la forme en faisant réagir un polyisocyanate ayant au moins deux groupements isocyanate avec un composé à hydrogène actif ayant au moins un groupement à hydrogène actif. Puisque c'est le polyisocyanate que l'on obtient, il se forme au moins deux liaisons azotées. Au moins un groupement insaturé polymérisable est nécessaire, et il est sous la forme d'une double liaison C-C ou d'une triple liaison C-C. Ce groupement insaturé est polymérisable, si nécessaire, avec l'autre groupement insaturé. Le groupement insaturé doit être dans le polyisocyanate et/ou dans le composé à hydrogène actif, et il est habituellement le composé à hydrogène actif. On a pris comme exemple le composé à hydrogène actif ayant un groupement insaturé polymérisable, mais le groupement insaturé peut se trouver dans le polyisocyanate. Le polyol insaturé LA a en moyenne 1,7 groupement hydroxyle. Lorsque le composé à hydrogène actif insaturé a au moins deux groupements hydroxyle, on peut obtenir le polyol insaturé LA à partir du HA insaturé et du polyisocyanate. Lorsque le HA insaturé n'a pas au moins deux groupements hydroxyle, il est nécessaire d'utiliser un composé ayant au moins deux groupements hydroxyle.

Il est également nécessaire d'utiliser ce dernier lorsque le polyol insaturé LA, à grande viscosité, ne peut être obtenu à partir de ces seuls composés. Par conséquent, on produit le polyol insaturé LA à partir du HA insaturé (le groupement hydroxyle peut être compris), du polyol insaturé et d'un polyisocyanate. Les combinaisons des trois produits de départ peuvent être simples ou multiples.

Le HA insaturé est un composé ayant au moins un groupement à hydrogène actif et au moins un groupement saturé, et c'est de préférence un composé hydroxylé insaturé ayant au moins un groupement hydroxyle.

Le composé hydroxylé insaturé peut être un composé polyhydroxylé insaturé ou un composé monohydroxylé insaturé. Les composés polyhydroxylés insaturés types sont des polyols insaturés tels que les alcools polyhydriques insaturés et les polyols de polyéthers insaturés. Dans le présent mémoire descriptif, ces derniers polyols insaturés se distinguent du polyol insaturé LA, qui fait partie des premiers alcools polyhydriques insaturés. Le composé monohydroxylé insaturé type peut être un alcool monohydrique insaturé et peut être considéré comme incluant les monoalcools insaturés macromoléculaires tels que les monoalcools de polyéthers insaturés. D'autres exemples de composés hydroxylés insaturés sont les monophénols insaturés et les polyphénols insaturés qui ont au moins un groupement hydroxyle phénolique et un groupement insaturé polymérisable.

Les composés à hydrogène actif, outre les composés hydroxylés insaturés, peuvent être des composés ayant au moins un groupement acide carboxylique, un groupement amine, un groupement amide ou un groupement SH, par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acrylamide, la paravinyll aniline, etc ...

Les composés polyhydroxylés insaturés peuvent être des composés ayant au moins deux groupements hydroxyle et au moins un groupement insaturé, tels que les alcools polyhydriques insaturés et les phénols polyhydriques insaturés, et sont de préférence des alcools polyhydriques insaturés. Les alcools polyhydriques insaturés comprennent les alcools

polyhydriques insaturés classiques ainsi que les polyols de polyéthers insaturés, les polyols de polyesters insaturés, et les polyols de polyéthers-esters insaturés qui contiennent au moins deux groupements hydroxyle. Les alcools polyhydriques insaturés comprennent, dans leur définition étroite, le 2-butène-1,4-diol, le 3-butène-1,2-diol, l'éther allylique de glycérol, l'éther allylique de triméthylolpropane, l'éther vinylique de pentaérythritol, le 2,5-diméthyl-3-hexène-2,5-diol, le 1,5-hexadiène-3,4-diol et le 1,4-butinediol, qui sont des alcools polyhydriques ayant un ou plusieurs groupements insaturés.

Les alcools polyhydriques insaturés comprennent, dans leur définition large, lesdits alcools polyhydriques insaturés et, dans leur définition étroite, les polyols de polyéthers insaturés sous la forme de produits d'addition des composés à hydrogène actif insaturés ayant au moins deux groupements à hydrogène actif, avec des époxydes tels que les oxydes d'alkylène ; et les polyols de polyéthers insaturés sous forme de produits d'addition des composés à hydrogène actif ayant au moins deux groupements à hydrogène actif, avec un époxyde insaturé tel que l'éther allyl glycidylique, le 1-vinyl cyclohexane-3,4-époxyde, le monoépoxyde de butadiène, si nécessaire avec l'autre époxyde ; les polyols de polyesters insaturés obtenus à partir d'un polyacide insaturé ou d'un polyacide ayant au moins une partie alcool polyhydrique insaturé (définition étroite) et d'un alcool polyhydrique ; et les polyols de polyéthers-esters insaturés obtenus en faisant réagir un polyol avec le polyacide insaturé, puis avec un époxyde. Les alcools polyhydriques insaturés (définition large) ne sont pas déterminants et peuvent être les composés qui ont au moins deux groupements hydroxyle et au moins un groupement insaturé.

Les composés polyhydroxylés insaturés ayant au moins deux groupements hydroxyle sont de préférence les alcools polyhydriques insaturés (définition large) (ci-après appelés "alcools polyhydriques insaturés"), en particulier les alcools polyhydriques insaturés (définition étroite), en particulier les alcools polyhydriques insaturés en C₃-C₁₀.

Outre les alcools polyhydriques insaturés (définition étroite), on utilise de préférence les polyols insaturés ayant un poids moléculaire relativement faible. Le poids moléculaire n'est pas crucial, mais il est de préférence inférieur à 4.000, ou mieux inférieur à 3.000. Le nombre de groupements hydroxyle dans le composé polyhydroxylé insaturé est compris entre 2 et 8, de préférence entre 2 et 4, ou mieux égal à 2. Le nombre des groupements insaturés dans une molécule n'est pas crucial, mais il est de préférence compris entre 1 et 4, ou mieux entre 1 et 2. Le meilleur composé polyhydroxylé insaturé est le 3-butène-1,2-diol ou le 2-butène-1,4-diol.

L'alcool monohydrique insaturé est le composé qui a un groupement hydroxyle et au moins un groupement insaturé, de préférence sous la forme d'une double liaison polymérisable. Une telle double liaison est préférable. Le groupement hydroxyle est un groupement hydroxyle alcoolique ou phénolique. Les alcools monohydriques insaturés peuvent être divers composés tels que les monoalcools insaturés, les monoesters d'acides carboxyliques insaturés et de diols; les monoesters de diols et de monoacides carboxyliques, les phénols ayant une chaîne alcényle, et les monoalcools de polyéthers insaturés. Le monoalcool insaturé est de préférence un alcool éthylénique en C_3-C_6 tel que l'alcool allylique, le 2-butène-1-ol, le 3-butène-2-ol, le 3-butène-1-ol, ou l'alcool propargylique. Les monoesters des acides carboxyliques insaturés et des diols peuvent être des monoesters d'acides carboxyliques insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, etc, avec un diol tel que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, etc, et ce sont, par exemple, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxybutyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle, etc. Les monoesters des diols insaturés et des monoacides carboxyliques peuvent être des monoesters de butènediols. Les phénols à chaîne alcényle peuvent être l'oxystyrène, l'hydroxy- α -méthylstyrène, etc. Les autres composés monohydroxylés insaturés peuvent être des N-méthylol acrylamides,

le méthacrylate de monométhylaminoéthyle, etc. Le poids moléculaire n'est pas crucial mais est, de préférence, inférieur à 1.000, ou mieux inférieur à 500. Les meilleurs composés sont les monoesters de l'acide acrylique ou de
5 l'acide méthacrylique et de l'éthylèneglycol, du propylèneglycol ou du butylèneglycol, ou de l'alcool allylique ou de l'hydroxy α -méthylstyrène.

Les polyisocyanates sont des composés organiques ayant au moins deux groupements isocyanates (-NCO) tels que
10 les polyisocyanates aromatiques, les polyisocyanates aliphatiques, les polyisocyanates alicycliques, et autres, et ce sont de préférence des polyisocyanates aromatiques tels que le tolylènediisocyanate (TDI), le diphénylméthanediisocyanate (MDI), le polyméthylèneglycolpolyphénylisocyanate, le
15 naphthalènediisocyanate, le triphénylméthanetriisocyanate, l'hexaméthylènediisocyanate, et l'isophoronediiisocyanate. Les polyisocyanates peuvent être des polyisocyanates modifiés obtenus en modifiant lesdits isocyanates à l'aide d'un composé à hydrogène actif qui peut être un alcool poly-
20 hydrique ou une amine, ou par une autre méthode.

On peut obtenir les polyols insaturés LA en faisant réagir le polyisocyanate avec le composé à hydrogène actif insaturé. D'habitude, on ajoute un polyol saturé. Les polyols saturés peuvent être des polyols à bas poids moléculaire et des polyols macromoléculaires utilisés comme produits de départ pour les polyuréthanes. Les polyols saturés
25 types peuvent être des polyols de polyéthers et des polyols de polyesters ou bien des polymères hydrocarbures ayant des groupements hydroxyle terminaux, et ce sont de préférence des polyols de polyéthers tels que ceux que l'on obtient en faisant réagir un oxyde d'alkylène avec un composé à hydrogène actif, par exemple les composés polyhydroxylés, les amines et les acides phosphoriques et les polyols de polyéthers sous la forme de polymères d'éthers cycliques tels
30 que les polyols de polyéthers obtenus en faisant réagir un époxyde, tel que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'épichlorhydrine, un autre oxyde d'alkylène, l'oxyde de styrène ou l'éther glycidique, avec
35 un alcool polyhydrique tel que le glycol, la glycérine, le

triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, le dextrol, etc ; ou bien une alcanolamine telle que la diéthanolamine, la triéthanolamine ou une autre alcanolamine ; le bisphénol A, un condensat phénol-formaldéhyde, un autre phénol polyhydrique, l'éthylènediamine, le diamino-
5 diphénylméthane, ou une autre amine ; et aussi des polyols de polyéthers tels que les polymères du tétrahydrofuranne et leurs mélanges. Les polyols de polyéthers voulus ont un poids moléculaire de 300 à 2500 par groupement hydroxyle, de préférence à 600 à 2.000 par groupement hydroxyle, et
10 ont de 2 à 4 groupements hydroxyle par molécule.

On utilise habituellement un polyol saturé dont le poids moléculaire est supérieur à celui du HA insaturé. Le polyol macromoléculaire n'a pratiquement pas de groupement
15 insaturé polymérisable.

Les polyols de polyéthers et les polyols de polyesters n'ont pratiquement pas de groupement insaturé polymérisable si les produits de départ, par exemple le composé polyhydroxylé et l'oxyde d'alkylène, n'ont pas eux-mêmes de
20 groupement insaturé polymérisable, ou même si au moins l'un des produits de départ a un groupement insaturé mais est polymérisé en polyol. Parfois, un groupement insaturé est formé dans le polyol par une réaction secondaire. Par exemple, le polyol de polyéther obtenu par réaction du
25 composé à hydrogène actif saturé avec un oxyde d'alkylène saturé a une faible proportion de groupement insaturé. Celui-ci est considéré comme étant formé par la réaction secondaire de l'oxyde d'alkylène, en particulier du produit d'addition de l'oxyde de propylène. Selon la présente
30 invention, on peut utiliser le polyol de polyéther classique ayant un nombre négligeable de groupements insaturés et appelés "polyol saturé".

On peut obtenir les polyols insaturés LA à partir de ces produits de départ par différents procédés.

35 On va illustrer le procédé qui fait appel au composé à hydrogène actif insaturé ayant au moins deux groupements à hydrogène actif (B) et au polyisocyanate (A). Le composé à hydrogène actif insaturé doit avoir un groupement hydroxyle sous la forme de l'alcool polyhydrique insaturé.

Par exemple, on peut obtenir le diol insaturé LA ayant deux groupements hydroxyle en faisant réagir ledit isocyanate avec le diol insaturé. Dans le procédé, le nombre de groupements hydroxyle doit être supérieur au nombre de groupements isocyanate. Si le rapport est proche de 1, il se forme parfois un composé macromoléculaire mais on n'obtient pas le polyol insaturé LA liquide voulu. En revanche, si la proportion de groupements isocyanate est faible, l'alcool polyhydrique insaturé qui n'a pas réagi ne pose pas de problème sérieux. Si on utilise l'alcool polyhydrique insaturé ayant un faible poids moléculaire, il se forme habituellement un produit solide ou visqueux. On utilise de préférence l'alcool polyhydrique insaturé ayant un poids moléculaire relativement grand.

Lorsqu'on utilise comme produits de départ le composé à hydrogène actif insaturé ayant au moins deux groupements à hydrogène actif, le polyisocyanate et le polyol saturé, le procédé le plus commode et le plus efficace consiste à faire réagir le polyisocyanate avec le mélange du composé à hydrogène actif insaturé et du polyol saturé. Par exemple, on obtient le polyol insaturé LA voulu en faisant réagir le TBI avec un mélange de butènediol et de polyoxyalkylène-triol. Le polyol insaturé LA obtenu est habituellement sous la forme d'un mélange de divers produits qui contiennent habituellement un polyol saturé. Lorsqu'on forme le diol insaturé à liaison uréthane en utilisant le diol insaturé, le diol saturé et le diisocyanate comme produits de départ, on prend en compte la formation des diols à liaison uréthane suivants sous la forme de composés simples :

HOA-BOH, HOA-AOH, HOB-BOH, HOA-A-AOH, HOA-A-BOH, HOA-B-AOH, HOB-A-BOH, HOA-B-BOH et HOB-B-OH

où A représente la partie diol insaturé ; B représente la partie diol saturé ; et "-" représente la partie diisocyanate et sa liaison uréthane, OH représentant les groupements hydroxyle.

On envisage de former les produits ayant 4 liaisons de A et B ou plus et de laisser les diols insaturés qui n'ont pas réagi et les diols saturés. Les composés ayant au moins une partie diol insaturé (A) sont les polyols

insaturés LA. On peut obtenir les polyols insaturés LA compliqués en utilisant le composé à hydrogène actif insaturé ayant au moins trois groupements à hydrogène actif, le polyol saturé et le polyisocyanate ayant au moins trois groupements isocyanate.

Par le procédé utilisant un mélange du HA insaturé ayant au moins deux groupements à hydrogène actif et le polyol saturé, la quantité de polyisocyanate n'est pas cruciale dans la mesure où l'on obtient le polyol insaturé LA. Mais il n'est pas préférable d'obtenir une forme très visqueuse ou solide du polyol insaturé LA. C'est pourquoi un polyol insaturé LA de haut poids moléculaire n'est pas préférable et le nombre des groupements insaturés d'une molécule est de préférence compris entre 1 à 4, ou mieux de 1 à 2. Il est préférable de lier en moyenne de 0,1 à 4, ou mieux de 0,2 à 2 moléculaires du HA insaturé à une molécule du polyol saturé. Le polyisocyanate sert à faire la liaison. Il est préférable de lier plus d'environ 1 à 4 moléculaires du polyisocyanate à 1 molécule du HA insaturé. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser de 0,1 à 4 moles, ou mieux de 0,2 à 2 moles du HA insaturé, et de 0,1 à 4 moles, ou mieux de 0,2 à 2 moles du polyisocyanate, pour une mole du polyol saturé.

Il est préférable d'utiliser des proportions plus qu'équimolaires du polyisocyanate par rapport au HA insaturé. Il n'est pas gênant de laisser le polyol saturé qui n'a pas réagi et, en conséquence, les rapports du HA insaturé et du polyisocyanate au polyol saturé peuvent être encore plus faibles. On peut lier les deux polyols saturés au polyisocyanate, et en conséquence, le rapport molaire du polyisocyanate au HA insaturé peut être plus élevé. Le nombre des groupements hydroxyle du polyol insaturé LA est de préférence supérieur à 1,7, ou mieux supérieur à 2, en moyenne, pour 1 molécule.

Outre le procédé utilisant le mélange du HA insaturé et du polyol saturé, il est possible d'obtenir le polyol insaturé LA en faisant réagir le polyisocyanate avec le HA insaturé ou avec le polyol saturé pour former un intermédiaire ayant un groupement isocyanate, puis en faisant

réagir l'autre des deux composés avec l'intermédiaire formé. Par exemple, on peut obtenir le polyol insaturé LA en faisant réagir ledit isocyanate avec le diol insaturé pour former un intermédiaire à groupement isocyanate, puis en
5 faisant réagir le polyol saturé avec l'intermédiaire formé. On peut obtenir les polyols insaturés LA en faisant réagir ces trois composés dans des ordres variés.

On obtient divers composés à liaison azotée en faisant réagir le polyisocyanate avec un mélange d'un HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, et du polyol
10 saturé.

L'un des groupements isocyanate du polyisocyanate réagit avec l'un des groupements à hydrogène actif du HA insaturé ou l'un des groupements hydroxyle du polyol. Par
15 conséquent, au moins deux des groupements isocyanate du polyisocyanate peuvent réagir avec seulement le HA insaturé ou seulement le polyol. Cependant, on forme le polyol insaturé LA selon la présente invention en faisant réagir l'un des groupements isocyanate du polyol avec le HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, et en faisant
20 réagir l'autre groupement isocyanate avec le polyol. Par exemple, dans la réaction du diisocyanate avec un mélange du composé monohydroxylé insaturé ayant un groupement insaturé polymérisable, et d'un triol de polyéther, on obtient le polyol insaturé LA voulu en faisant réagir un groupement
25 isocyanate du diisocyanate avec le groupement hydroxyle du composé monohydroxylé insaturé, et en faisant réagir l'autre groupement isocyanate du diisocyanate avec un groupement hydroxyle du triol de polyéther pour former un diol ayant deux liaisons uréthane et un groupement insaturé polymérisable. Conformément à ce procédé, on obtient, outre le produit principal, un composé résultant de la réaction de deux composés monohydroxylés insaturés avec un diisocyanate ; un composé ayant de 4 à 6 liaisons uréthane et
30 2 à 3 groupements insaturés, résultant de la réaction d'un groupement isocyanate de chaque diisocyanate avec 2 ou 3 groupements hydroxyle du triol de polyéther, et de la réaction de l'autre groupement isocyanate avec le composé monohydroxylé insaturé ; et un composé n'ayant pas de groupement

insaturé, qui résulte de la réaction du diisocyanate avec seulement le triol de polyéther et les autres composés à liaison uréthane. Le composé monohydroxylé insaturé qui n'a pas réagi et le triol de polyéther qui n'a pas réagi peuvent rester. Parmi ceux-ci, le composé ayant au moins deux groupements hydroxyle, résultant de la réaction du diisocyanate avec le triol de polyéther, et le triol de polyéther qui n'a pas réagi, ne sont pas gênants même s'ils restent dans des proportions relativement grandes. Cependant, il ne convient pas comme produit de départ pour le polyuréthane si l'on obtient une grande quantité du composé n'ayant pas de groupement hydroxyle, ou du composé n'ayant qu'un seul groupement hydroxyle.

Quand on utilise comme produits de départ l'autre polyol ou l'autre polyisocyanate, il n'est également pas préférable de former une grande quantité d'un composé ayant aucun ou un seul groupement hydroxyle. Par conséquent, le nombre moyen de groupements hydroxyle du polyol insaturé LA, ou du mélange de tels polyols, doit être supérieur à 1,7, de préférence supérieur à 2. Il est préférable d'utiliser un mélange du diol et du polyol ayant au moins 3 groupements hydroxyle, ou seulement du polyol ayant 3 groupements hydroxyle, par comparaison avec l'emploi du seul diol comme polyol.

Les rapports du HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif et du polyisocyanate au polyol saturé ne sont pas cruciaux tant que le nombre moyen de groupements hydroxyle du produit est supérieur à 1,7, ou mieux supérieur à 2. Il est préférable d'utiliser moins de 1,5 molécule, ou mieux moins de une molécule du HA insaturé ayant en moyenne 1 groupement à hydrogène actif pour une molécule du polyol. La limite inférieure n'est pas cruciale et est habituellement supérieure à 0,1, ou plus précisément supérieure à 0,2 molécule du HA insaturé pour une molécule du polyol en moyenn.

Dans le cas du polyol de polyéther et du composé monohydroxylé insaturé, que l'on utilise largement, il est préférable d'employer de 2 à 20 parties en poids du composé monohydroxylé insaturé pour 100 parties en poids du polyol

de polyéther. On utilise le polyisocyanate à raison de plus d'une mole, ou mieux de 1 à 2 moles par rapport au HA insaturé. Le polyisocyanate peut être en plus grand excès dans la mesure où le produit de la réaction du polyisocyanate et du polyol ne subit pas d'effet défavorable, par exemple en donnant une trop grande viscosité au produit.

On va maintenant illustrer d'autres procédés de production du polyol insaturé LA consistant à faire réagir le polyisocyanate avec le HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, puis à faire réagir le polyol saturé avec l'intermédiaire formé.

On produit un composé ayant une liaison azotée et un ou plusieurs groupements isocyanate en faisant réagir le polyisocyanate avec le HA insaturé, puis on peut obtenir le polyol insaturé LA voulu en faisant réagir le polyol saturé avec le composé ayant le groupement insaturé et au moins un groupement isocyanate.

Le produit de la réaction que l'on obtient en faisant réagir le polyisocyanate avec le HA insaturé doit avoir au moins un groupement isocyanate. Il est préférable de faire réagir plus d'une mole du polyisocyanate avec une mole du HA insaturé. Il n'y a pas d'inconvénient à utiliser un excès du polyisocyanate dans la mesure où la réaction du polyisocyanate avec le polyol n'est pas défavorablement influencée. Cependant, il n'est pas préférable de former une grande quantité d'un composé n'ayant pas de groupement isocyanate en cas d'excès du HA insaturé. Dans l'étape suivante de la réaction du polyol saturé avec l'intermédiaire, la réaction des groupements isocyanate de l'intermédiaire avec le groupement hydroxyle du polyol se fait. Par conséquent, une molécule de l'intermédiaire réagit avec une molécule du polyol en formant les produits ayant des groupements hydroxyle (un groupement hydroxyle ne suffit pas). De même, le nombre moyen de groupements hydroxyle du produit doit être supérieur à 1,7, ou mieux supérieur à 2.

Conformément à ce procédé, on peut obtenir le polyol insaturé LA contenant moins d'impuretés par comparaison avec les procédés antérieurs.

Dans l'autre forme de réalisation, on obtient le

polyol insaturé LA en faisant réagir le polyisocyanate avec le polyol saturé et deux sortes de composés à hydrogène actif du HA insaturé ayant au moins deux groupements à hydrogène actif et du HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, en particulier en faisant réagir le polyisocyanate avec le polyol saturé et le composé polyhydroxylé insaturé et le composé monohydroxylé insaturé.

On peut mettre les procédés susmentionnés en application de différentes façons, par exemple en faisant réagir le polyisocyanate avec le mélange du polyol saturé et des deux sortes de composés hydroxylés insaturés ; et en faisant réagir le polyisocyanate avec au moins un des composés hydroxylés insaturés, puis en faisant réagir l'intermédiaire formé avec le polyol saturé.

On va maintenant résumer la description précédente.

Le polyol insaturé LA que l'on utilise dans la présente invention a au moins deux liaisons azotées et au moins un groupement insaturé polymérisable et au moins 1,7 groupement hydroxyle en moyenne. La liaison azotée est formée par la réaction du groupement isocyanate avec le groupement à hydrogène actif. Il se forme au moins deux liaisons azotées à cause de l'utilisation du polyisocyanate. Le groupement insaturé polymérisable est de préférence le groupement insaturé du HA insaturé, en particulier du composé hydroxylé insaturé. Au moins 1,7 groupement hydroxyle par molécule est un groupement hydroxyle du polyol saturé et/ou un groupement hydroxyle du composé polyhydroxylé insaturé sous la forme du HA insaturé. Autrement dit, les groupements hydroxyle de ces composés qui n'ont pas réagi restent sous la forme de groupements hydroxyle du polyol insaturé LA. Le nombre de groupements hydroxyle est de préférence supérieur à 2 par molécule. Lorsque le nombre de groupements hydroxyle est inférieur à 1,7, il est difficile d'obtenir un polyol polymère qui permette d'obtenir le polyuréthane voulu. Le groupement insaturé polymérisable est de préférence sous la forme d'une double liaison α , β dans une proportion de préférence égale à au moins 1 à 2, ou mieux égale à 1 par molécule. Les nombres des liaisons azotées, des groupements insaturés

polymérisables et des groupements hydroxyle sont exprimés pour une molécule. Dans le mélange de polyols comprenant le polyol insaturé LA, les nombres des liaisons azotées et des groupements insaturés polymérisables pour une molécule peuvent être encore petits.

Quand on considère la structure du polyol insaturé LA du point de vue de la structure du polyisocyanate, on obtient le polyol insaturé LA en faisant réagir tous les groupements isocyanate du polyisocyanate avec au moins un des groupements à hydrogène actif du HA insaturé et de préférence avec au moins un des groupements hydroxyle du polyol saturé. Quand on obtient le produit à partir de seulement deux sortes des composés du HA insaturé et du polyisocyanate, le HA insaturé doit avoir le groupement hydroxyle qui n'a pas réagi après la réaction. Lorsqu'on utilise les deux sortes des composés et le polyol saturé, il n'est pas toujours nécessaire que le HA insaturé conserve le groupement hydroxyle qui n'a pas réagi après la réaction.

On obtient de préférence le polyol insaturé LA en faisant réagir le polyisocyanate avec le composé hydroxylé insaturé et le polyol saturé, en particulier en utilisant et le composé polyhydroxylé insaturé et le composé mono-hydroxylé insaturé comme composés hydroxylés insaturés.

On obtient habituellement le polyol insaturé LA sous la forme d'un mélange de polyols comprenant le polyol insaturé LA.

Dans ce mélange de polyols, il y a le polyol saturé LA, le monoalcool, le monoalcool insaturé LA, le polyol saturé qui n'a pas réagi, le HA insaturé qui n'a pas réagi et divers autres composés. Parmi ceux-ci, les quantités des polyols ne sont pas cruciales, mais les quantités des monoalcools ne doivent pas être excessives et le nombre moyen de groupements hydroxyle par molécule du mélange de polyols doit être au moins égal à 1,7. Lorsque le HA insaturé a un groupement à hydrogène actif autre que le groupement hydroxyle, par exemple un groupement acide carboxylique, il n'est pas préférable de laisser un tel groupement à hydrogène actif autre que le groupement hydroxyle, car cela

serait gênant dans la production ultérieure du polyuréthane. Par conséquent, le HA insaturé est de préférence le composé hydroxylé insaturé. On peut diluer le mélange de polyols comprenant le polyol insaturé LA avec l'autre polyol, par exemple le polyol saturé.

Le nombre de groupements insaturés polymérisables du mélange de polyols comprenant le polyol insaturé LA est de préférence supérieur à 0,1 par molécule. La limite supérieure n'est pas cruciale et est de préférence égale à 4 par molécule, mais ce nombre est de préférence compris entre 0,2 et 2 par molécule. Les liaisons azotées sont habituellement au nombre de 2 ou plus par groupement insaturé. Par conséquent, le nombre moyen des liaisons azotées est de préférence supérieur à 0,2, ou mieux supérieur à 0,4 par molécule de polyol dans le mélange de polyols. La limite supérieure n'est pas cruciale mais est de préférence égale à 4. Cette limite supérieure n'a pas de conséquence grave en tant que groupement insaturé. Le nombre de groupements hydroxyle du mélange de polyols doit être supérieur à 1,7, ou mieux supérieur à 2 par molécule de polyol.

Dans le procédé de réaction du polyisocyanate avec le HA insaturé, en particulier le composé hydroxylé insaturé et le polyol saturé, ou bien dans le procédé de réaction du polyisocyanate avec le HA insaturé ou le polyol saturé, des réactions de celui qui n'a pas réagi avec l'intermédiaire formé, pour produire le polyol insaturé LA ou un mélange de tels polyols, les quantités des produits de départ sont de préférence choisies dans les intervalles suivants. Il est préférable d'utiliser de 0,1 à 0,4 mole, ou mieux de 0,2 à 2,0 moles du HA insaturé pour une mole du polyol saturé. Quand on utilise le composé polyhydroxylé insaturé et le composé monohydroxylé insaturé comme HA insaturé, le rapport du composé polyhydroxylé au composé monohydroxylé est de préférence de 1/3 à 10/1, ou mieux de 1/2 à 8/1. Le rapport du polyisocyanate est plus qu'équimolaire, il est en particulier de 1 à 2 moles, ou mieux de 1 à 1,5 mole, pour une mole du HA insaturé. La limite supérieure de la quantité de polyisocyanate peut être plus élevée. Cependant, ce rapport peut être limité en fonction de la viscosité du

produit. La viscosité du produit augmente en fonction de la quantité du polyisocyanate. Un produit trop visqueux pose des problèmes variés, par exemple il nuit au mélange, etc., dans l'étape de polymérisation ultérieure ou dans

5 l'étape de production du polyuréthane à partir du polyol polymère résultant. Il est préférable de contrôler la quantité du polyisocyanate de façon que la viscosité du produit soit inférieure à 20.000 centipoises à 25°C ou mieux inférieure à 10.000 centipoises à 25°C si on l'utili-

10 se sans aucune dilution. Quand on dilue le produit avec un polyol en cas de viscosité excessive ou pour une autre raison, la proportion du produit dans la composition de polyol diluée est de préférence supérieure à 10 % en poids.

L'un des avantages de la présente invention est

15 qu'elle permet d'obtenir facilement le polyol insaturé. Dans le procédé classique de fabrication du polyol de polyéther-ester insaturé, décrit dans la technique antérieure, consistant à faire réagir l'acide maléique avec un polyol, puis avec de l'oxyde de propylène, il est nécessaire

20 de mener la réaction à 100°C environ en présence d'un catalyseur. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer le catalyseur après la réaction. En outre, il est nécessaire d'utiliser un réacteur spécial, un autoclave par exemple, et de procéder à un post-traitement, par exemple une dis-

25 tillation, après la réaction. Au contraire, selon la présente invention, la réaction peut être réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 100°C sans qu'un réacteur spécial ou un catalyseur soit nécessaire. D'habitude, on peut obtenir le polyol insaturé en

30 mélangeant les produits de départ. En outre, il n'est pas nécessaire de procéder à un post-traitement spécial. Le polyol insaturé peut être utilisé pour la polymérisation ultérieure.

Dans le procédé selon la présente invention, le

35 polyol insaturé LA que l'on obtient en utilisant le HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, en particulier le composé monohydroxylé insaturé, se copolymérise facilement avec un monomère, ce qui permet d'obtenir un polyol polymère stable. Par exemple, quand le composé mono-

hydroxylé insaturé est lié par l'intermédiaire du polyisocyanate à un groupement hydroxyle du polyol saturé, le groupement insaturé est placé au bout de la chaîne du polyol saturé. Autrement dit, le groupement hydroxyle du triol de polyéther se trouve au bout de la chaîne polyéther. Dans le diol insaturé LA que l'on obtient en liant ce groupement hydroxyle par l'intermédiaire du diisocyanate au groupement hydroxyle du monoalcool insaturé à bas poids moléculaire, un groupement insaturé est placé au bout de la chaîne polyéther. Le groupement insaturé terminal est considéré comme facilement copolymérisable avec un monomère. En revanche, dans le polyol de polyéther-ester insaturé qui est décrit dans la technique antérieure, le groupement insaturé est placé au milieu de la chaîne polyéther, ce qui fait que le groupement insaturé du polyéther est considéré comme ne se copolymérisant pas facilement avec un monomère.

L'emploi du HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif facilite l'obtention de la copolymérisation du polyol insaturé LA résultant et d'un monomère. Cependant, il en résulte une diminution du nombre de groupements hydroxyle du polyol saturé. Par conséquent, quand le polyol insaturé LA ayant un nombre relativement grand de groupements insaturés, ou le mélange de tels polyols est requis, ou bien que le nombre de groupements hydroxyle du polyol saturé est petit, il est difficile d'introduire le groupement insaturé par l'intermédiaire dudit composé. Par conséquent, il est préférable d'utiliser et le HA insaturé ayant un groupement à hydrogène actif, et le HA insaturé ayant au moins deux groupements à hydrogène actif, et il est tout particulièrement préférable d'utiliser et le composé monohydroxylé insaturé, et le composé polyhydroxylé insaturé.

Les monomères ayant un groupement insaturé polymérisable peuvent être des monomères ayant une double liaison polymérisable, mais il n'est pas crucial d'utiliser de tels monomères.

Des monomères appropriés comprennent l'acrylonitrile, le styrène, l'acrylamide, les esters de l'acide acrylique, les esters de l'acide méthacrylique et les acétates vinyliques. Mais il n'est pas crucial d'utiliser ces monomères.

Il est également possible d'utiliser des dérivés du styrène tels que l' α -méthylstyrène, le diméthylstyrène, les halostyrènes ; des oléfines telles que le butadiène et l'isoprène ; des dérivés acryliques tels que le méthacrylonitrile, l'acrylate de butyle et le méthacrylate de benzyle ; des esters d'acides aliphatiques insaturés ; des halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle ; des diesters de l'acide maléique ; des diesters de l'acide itaconique, etc. On peut n'utiliser qu'un seul de ces monomères. On peut
10 utiliser le monomère avec l'autre monomère pour former un copolymère. Le meilleur choix de monomère est l'acrylonitrile, le styrène, une combinaison d'acrylonitrile et de styrène, ou d'autres combinaisons de l'autre monomère et de l'acrylonitrile ou du styrène comme composant principal.

15 Pour procéder à la copolymérisation avec greffage du monomère avec le polyol insaturé LA, il est habituellement nécessaire d'utiliser un promoteur de polymérisation. Il est parfois possible de parvenir à la copolymérisation avec greffage en utilisant la chaleur ou un rayonnement
20 sans utiliser le promoteur de polymérisation. Le promoteur de polymérisation peut intervenir par formation de radicaux libres.

Des promoteurs de polymérisation appropriés comprennent l'azobisisobutyronitrile, le peroxyde de benzoyle, le
25 peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de di-t-butyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dilauroyle et le persulfate. Il est tout particulièrement préférable d'utiliser l'azobisisobutyronitrile.

On réalise habituellement la polymérisation à une
30 température supérieure à la température de décomposition, en particulier entre 80 et 160°C. La quantité du monomère est de préférence inférieure à 60 % en poids, ou mieux comprise entre 10 et 50 % en poids environ, par rapport au poids total des polyols comprenant le polyol insaturé LA.
35 On peut utiliser le polyol polymère résultant de la polymérisation comme produit de départ pour la préparation d'un polyuréthane sans aucune purification, mais il est préférable de faire subir au mélange réactionnel un post-traitement, par exemple pour séparer les impuretés, telles

que les produits de la décomposition du promoteur de polymérisation.

L'avantage du polyol polymère selon la présente invention est d'avoir une grande stabilité en dispersion.

5 La stabilité en dispersion du polyol polymère que l'on obtient en utilisant le polyol saturé classique n'est pas satisfaisante. Jusqu'à présent, il était nécessaire d'utiliser l'acrylonitrile comme l'un des composants du monomère pour obtenir une grande stabilité en dispersion.

10 Pour obtenir un polyol polymère voulu, plus de la moitié ou la totalité du monomère doit être formée par l'acrylonitrile.

Dans le procédé de fabrication du polyol polymère utilisant le polyol insaturé classique, il est donc pratiquement indispensable d'utiliser l'acrylonitrile.

15 Dans le procédé selon la présente invention, l'acrylonitrile peut être utilisé comme monomère. Mais, on peut obtenir un polyol polymère ayant une grande stabilité en dispersion sans utiliser l'acrylonitrile comme monomère. 20 Par exemple, on peut utiliser un polyol polymère ayant une grande stabilité en dispersion en n'utilisant que du styrène.

Le polyol polymère selon la présente invention est habituellement sous la forme d'une dispersion opaque. Le 25 polyol polymère que l'on obtient en utilisant le styrène est une dispersion blanche. Le polyol polymère que l'on obtient en utilisant l'acrylonitrile est une dispersion colorée. Il est possible d'obtenir un polyol polymère semitransparent suivant les conditions de la réaction. 30 Comme produit de départ pour la préparation du polyuréthane, il n'est pas nécessaire d'utiliser le polyol polymère transparent, et on peut utiliser sa dispersion.

On peut utiliser le polyol polymère obtenu par le procédé selon la présente invention comme produit de départ 35 pour la fabrication d'un polyuréthane, soit en tant que tel, soit sous la forme d'une combinaison du composé à hydrogène actif utilisé pour la fabrication du polyuréthane, par exemple l'autre polyol. Les composés à hydrogène actif que l'on utilise avec le polyol polymère selon l'invention sont,

de préférence, des composés polyhydroxylés ayant au moins deux groupements hydroxyle, par exemple des polyols de polyéthers et des polyols de polyesters, en particulier des polyols de polyéthers.

5 Les polyols de polyéthers appropriés comprennent les polyols de polyéthers que l'on obtient en faisant réagir un oxyde d'alkylène avec un alcool polyhydrique ou une amine en tant que promoteur, ou les polyols saturés tels que les polymères tétrahydrofuranne.

10 On peut mélanger le composant polyol, en tant que polyol polymère selon la présente invention, ou ses mélanges, avec un additif tel qu'un catalyseur, un agent de régulation de mousse, un agent gonflant, une charge, un agent de réticulation, un agent d'allongement de chaînes, un stabilisateur, un colorant, et d'autres additifs.

15 Dans le procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane, il est habituel d'incorporer un catalyseur, un agent gonflant et un agent de régulation de mousse en tant qu'additifs indispensables.

20 Les catalyseurs peuvent être de préférence des amines telles que les amines tertiaires, ou des composés organométalliques tels que les composés organostanniques. Les agents gonflants peuvent être, de préférence, l'eau, le trichlorofluorométhane, le chlorure de méthylène, et
25 d'autres hydrocarbures halogénés. Des agents de régulation de mousse peuvent être, de préférence, des surfactifs à base d'organosilicones.

L'autre produit de départ pour la fabrication du
polyuréthane est le polyisocyanate. On peut obtenir le
30 polyuréthane en faisant réagir les polyols avec le polyisocyanate. Le polyuréthane peut être obtenu par le procédé "one-shot" (en un seul coup) classique, ou bien le procédé classique avec pré-polymère intermédiaire. Le polyuréthane est habituellement une mousse de polyuréthane. On peut
35 obtenir une mousse de polyuréthane de grande élasticité en utilisant le polyol polymère selon la présente invention. Cette mousse de polyuréthane peut être utilisée pour fabriquer des éléments d'absorption d'énergie et des tôles d'automobiles, etc ...

L'avantage de la mousse de polyuréthane que l'on obtient en utilisant le polyol polymère est de fournir une mousse dont la dureté est supérieure à celle de la mousse de polyuréthane que l'on obtient en utilisant le polyol polymère classique. La mousse de polyuréthane dure a des propriétés physiques supérieures du point de vue absorption d'énergie. Autrement dit, sa déformation est faible lorsqu'on applique une forte tension à la mousse en vue de l'absorption d'énergie. En outre, étant donné qu'elle contient des liaisons azotées, la vitesse de réaction qui permet d'obtenir le polyuréthane est améliorée et il est possible de diminuer la quantité d'amine utilisée comme catalyseur.

La présente invention va être illustrée plus en détail par certains exemples et références qui sont fournis à des fins d'illustration seulement et ne sont pas destinés à limiter le champ d'application de l'invention.

Les polyols saturés que l'on utilise ci-dessous dans les préparations et les exemples, et les polyols insaturés, les polyisocyanates et les catalyseurs que l'on utilise dans les Exemples et les Références sont les suivants :

- Polyol A : Poly(oxypropylène-oxyéthylène)triol ayant un poids moléculaire de 5.000 et un indice d'hydroxyle de 34,2 mg KOH/g.
- 25 Polyol B : Polyoxypropylène triol ayant un poids moléculaire de 3.000 et un indice d'hydroxyle de 56,0 mg KOH/g
- Polyol C : Poxypopypylènediol ayant un poids moléculaire de 2.000 et un indice d'hydroxyle de 56,2 mg KOH/g
- 30 Polyol D : Mélange (50:50) de polyol A et de produit de la réaction polyol A-acide maléique (rapport molaire 1:1).
- TDI-80 : Mélange (80:20) de 2,4-tolylènediisocyanate et de 2,6-tolylènediisocyanate
- 35 MDI : 4,4'-diphénylméthane diisocyanate
- AIBN : Azobisisobutyronitrile
- Polyol E : Mélange (50:50) du polyol obtenu dans la Référence 1 et du polyol A.

Préparations 1 à 6 :Préparation de polyols insaturés LA :

On va décrire le procédé de production des polyols insaturés LA utilisés dans le procédé selon la présente invention, ainsi que les résultats de la production.

Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé chaque polyol, chaque alcool polyhydrique insaturé et chaque diisocyanate indiqués dans le Tableau I ci-dessous, et on a chauffé le mélange à 80°C pendant 7 heures environ. Dans tous les procédés, on a obtenu un liquide visqueux légèrement transparent. Il a été confirmé par le spectre infra-rouge qu'il ne restait pas de groupement isocyanate n'ayant pas réagi. On a utilisé les produits comme matières premières pour la production de polyols polymères.

TABLEAU I : Production de polyols insaturés LA

	Prép. 1	Prép. 2	Prép. 3	Prép. 4	Prép. 5	Prép. 6
Type de polyol	Polyol A	Polyol A	Polyol B	Polyol A	Polyol A	Polyol C
Quantité de polyol (g)	4 000	4 000	4 000	4 000	4 000	4 000
Type de polyol insaturé	3-butène-1,2-diol	←	←	2-butène-1,4-diol	←	←
Quantité de polyol insaturé (g)	70	35	120	70	35	170
Type de diisocyanate	TDI-80	←	←	←	MDI	TDI-80
Quantité de diisocyanate (g)	140	70	235	140	100	350
Indice d'hydroxyle (mg.KOH/g)	33,9	34,3	54,5	34,1	33,6	55,6
Viscosité (cp à 25°C)	5 900	2 100	1 750	6 100	2 500	1 250

EXEMPLES 1 à 7 :

REFERENCES 1 et 2 :

Production de polyols polymères :

On va maintenant décrire les procédés de production
5 des polyols polymères selon l'invention, ainsi que les
résultats obtenus.

Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé sur
chacun des polyols insaturés LA obtenus en utilisant les
composés indiqués dans le TABLEAU I ci-dessous ou chacun
10 des polyols de polyoxyalkylène indiqués dans le TABLEAU II
ci-dessous, et on a purgé l'autoclave en répétant une aspi-
ration et une injection d'azote à la température indiquée.
On a introduit dans l'autoclave, à un débit spécifique, en
agitant, chaque mélange du polyol insaturé LA ou du polyol
15 de polyoxyalkylène restant, et chacun des monomères ayant
le groupement insaturé polymérisable, et le promoteur de
polymérisation indiqués dans le TABLEAU II ci-dessous. On
a éliminé sous pression réduite le monomère qui n'avait pas
réagi pour obtenir les polyols polymères voulus.

20 Quand on utilise le polyoxyalkylène polyol comme
polyol et le styrène comme monomère, à titre de référence,
il se produisait une séparation de phases et on ne pouvait
obtenir de dispersion uniforme.

On a également réalisé, à titre de référence, le
25 procédé utilisant un polyol insaturé obtenu en faisant
réagir l'acide maléique avec un polyoxyalkylène polyol.

TABLEAU II : RESULTAT DE LA PRODUCTION
DES POLYOLS POLYMERES

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Réf. 1	Réf. 2
Type de polyol	Prép. 1	Prép. 2	Prép. 4	Polyol A	Polyol D
Quantité initiale de polyol (g)	400	—	—	—	—
Polyol (g)	2 800	—	—	—	—
Acrylonitrile (g)	600	—	0	—	—
Styrène (g)	200	—	800	—	—
AIBN (g)	30	—	40	—	—
Température de réaction (°C)	100	—	110	—	—
Dispersibilité	Bonne	Bonne	Bonne	Séparation	Bonne
Apparence des polyols polymères	Jaune pâle	Jaune pâle	Blanc	Blanc	Blanc
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	27, 8	28, 3	28, 1	29, 5	28, 5
Viscosité (cp à 25°C)	13 300	5 400	12 100	-	4 200

TABLEAU II (Suite)

	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8
Type de polyol	Prép. 2	Polyol E	Prép. 3	Prép. 5	Prép. 6
Quantité initiale de polyol (g)	600	400	—	—	—
Polyol (g)	2 600	2 800	—	—	—
Acrylonitrile (g)	—	600	400	0	400
Styrène (g)	—	200	400	800	400
AIBN (g)	—	30	—	40	—
Température de réaction (°C)	—	100	—	110	—
Dispersibilité	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Apparence des polyols polymères	Blanc	Jaune pâle	Jaune pâle	Blanc	Blanc
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	28,5	27,9	44,2	44,6	44,7
Viscosité (cp à 25°C)	4 100	4 500	3 300	3 600	2 900

EXEMPLES 9 et 10 etREFERENCE 3 :Test de gonflement pour la mousse molle :

On a produit chaque mousse de polyuréthane molle en
5 utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les
Exemples 5 et 6 du TABLEAU II ci-dessus.

A titre de référence, on a également représenté
l'utilisation du seul triol de polyoxypropylène ayant un
poids moléculaire de 3.000 (Polyol B).

10 Dans chaque test, on a mélangé 100 g de chacun des
polyols polymères ou du polyol, 1,2 g de "Silicone L 520",
0,3 g d'un mélange (1:3) de triéthylènediamine et de
dipropylèneglycol ("DABCO 33 LV"), 0,3 g d'octylate
stanneux (T-9), 4,0 g d'eau et une quantité suffisante de
15 TDI-80 (tolylènediisocyanate) pour obtenir un indice de
105, et on a agité le mélange pour obtenir à chaque fois
un gonflement. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU
III ci-dessous.

20 Par comparaison avec la Référence 3, les caractéris-
tiques physiques, notamment ILD, des mousses de polyurétha-
ne obtenues dans les Exemples 5 et 6 sont supérieures.

TABLEAU III : Caractéristiques physiques de
la mousse de polyuréthane molle

	Exemple 9	Exemple 10	Référence 3
Polyol polymère	Exp. 5	Exp. 6	Néant
Polyol	-	-	Polyol B
Masse volumique (kg/m ³)	26,5	26,3	26,2
Résistance à la traction (Pa)	$1,42 \cdot 10^5$	$1,43 \cdot 10^5$	$1,36 \cdot 10^5$
Allongement (%)	171	170	175
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,85	0,87	0,81
ILD 25% kg/314 cm	13,1	12,9	9,5
65%	30,1	28,4	20,9
Facteur d'affaissement	2,3	2,2	2,2
Elasticité répulsive (%)	46	44	41
Déformation permanente à la compression (%) (50%)	3,6	3,7	4,5

EXEMPLES 11 à 13REFERENCES 4 et 5 :Test de gonflement pour mousse de polyuréthane à haute élasticité :

5 On a procédé à chaque test de gonflage en moule de mousse polyuréthane à haute élasticité en utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les Exemples 1, 2 et 3 et dans la Référence 2 du TABLEAU II ci-dessus.

10 A titre de référence, on a utilisé pour le test de gonflement en moule le polyoxypropylèneéthylènetriol ayant un poids moléculaire de 5.000 (Polyol A).

Dans chaque test, on a chargé dans un moule en aluminium (400 mm x 400 mm x 100 mm), à 50°C, 160 g de chacun des polyols polymères (Polyol A dans la Référence 4),
15 240 g de chacun des polyols, 4,4 g de "Silicone L 5305", 2,4 g de "DABCO 33LV", 12 g d'eau et un mélange (80:20) de TDI-80 et de PAPI 135 (phénylènediisocyanate brut fabriqué par Kasei-Upjohn Co.), de façon à obtenir un indice de 105, et on a maintenu ce mélange à la température ambiante
20 pendant 10 minutes. On a extrait du moule la mousse de polyuréthane résultante. Les caractéristiques physiques des mousses de polyuréthane sont données dans le TABLEAU IV ci-dessous.

Par comparaison avec la Référence 4, les caractéristiques physiques, notamment l'ILD, des mousses de poly-
25 uréthane obtenues dans les Exemples 11 à 13 étaient supérieures. Dans la Référence 5, la vitesse de réaction était moindre que dans ces exemples. On a maintenu le produit pendant 15 minutes, car on ne pouvait le démouler au bout
30 de 10 minutes à la température ambiante. Les caractéristiques d'ILD et de déformation permanente à la compression étaient inférieures à celles des Exemples.

TABLEAU IV : Caractéristiques physiques des mousses
de polyuréthane à haute élasticité

	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Réf. 4	Réf. 5
Polyol polymère	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Néant	Réf. 2
Polyol	-	-	-	polyol A	-
Masse volumique (kg/m ³)	49,2	48,9	49,1	49,0	48,9
Résistance à la traction (Pa)	1,31.10 ⁵	1,28.10 ⁵	1,33.10 ⁵	1,26.10 ⁵	1,27.10 ⁵
Allongement (%)	166	167	165	170	169
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,83	0,81	0,82	0,77	0,81
ILD 25% kg/314 cm	18,3	18,6	17,9	12,5	17,0
65%	53,1	53,9	53,7	35,0	49,9
Facteur d'affaissement	2,9	2,9	3,0	2,8	2,9
Elasticité répulsive (%)	59	61	60	58	57
Déformation permanente à la compression (%) (50%)	6,8	6,8	6,7	6,6	7,5

REFERENCES 7 et 8EXEMPLES 14 et 15Production de polyols insaturés LA et de polyols polymères

(Composés hydroxylés insaturés)

Conformément au procédé des Préparations 1 à 6, sauf que l'on utilise des alcools polyhydriques insaturés différents, on a produit les polyols insaturés LA suivants :

TABLEAU V

	Prép. 7	Prép. 8
Type de polyol	Polyol A	Polyol A
Quantité de polyol (g)	4 000	4 000
Type d'alcool polyhydrique insaturé	Monoacrylate de glycérine	Ether mono-vinyle de pentaérythritol
Quantité d'alcool polyhydrique insaturé (g)	116	162
Type de diisocyanate	TDI-80	TDI-80
Quantité de diisocyanate (g)	140	210
Indice d'hydroxyle (mg, KOH/g)	34,2	35,3
Viscosité (cp à 25°C)	6 400	7 150

Conformément au procédé des Exemples 1 à 7, mais en utilisant les polyols insaturés, on a produit les polyols polymères. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU VI ci-dessous. Comme dans les Exemples 1 à 7, on a obtenu

5 d'excellents polyols polymères.

TABLEAU VI

	Exp. 14	Exp. 15
Type de polyol	Prép. 7	Prép. 8
Quantité initiale de polyol (g)	400	—
Polyol (g)	2 800	—
Acrylonitrile (g)	0	400
Styrène (g)	800	400
AZBN (g)	40	—
Température de réaction (°C)	100	—
Dispersibilité	Bonne	Bonne
Apparence du polyol polymère	Blanc	Blanc
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	26,9	28,4
Viscosité (cp à 25°C)	13 500	18 400

Préparations 9 à 14 :Préparation de polyols insaturés LA en utilisant un composé monohydroxylé insaturé

On va décrire le procédé de production des polyols
 5 insaturés LA utilisés dans le procédé selon la présente invention, ainsi que les résultats obtenus.

Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé chaque polyol, chaque composé à hydrogène actif insaturé et chaque diisocyanate et on a chauffé le mélange à 80°C pendant 4
 10 heures environ. Dans tous les procédés, on a obtenu un liquide visqueux légèrement transparent. Il a été confirmé par le spectre infrarouge qu'il ne restait pas de groupement isocyanate n'ayant pas réagi. On a utilisé les produits comme matières premières pour la production de
 15 polyols polymères.

TABLEAU VII

	Prép. 9	Prép. 10	Prép. 11
Type de polyol	Polyol A	—	—
Quantité initiale de polyol (g)	4 000	—	—
Type de composé à hydrogène actif insaturé	Acrylate de 2-hydroxy-éthyle	—	Méthacrylate de 2-hydroxy-méthyle
Quantité de composé à hydrogène actif insaturé (g)	90	45	31
Type de diisocyanate	TDI-80	—	—
Quantité de diisocyanate (g)	140	70	42
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	22,4	28,1	30,3
Viscosité (cp à 25°C)	5 500	2 750	1 830

TABLEAU VII (Suite)

	Prép. 12	Prép. 13	Prép. 14
Type de polyol	Polyol A	Polyol A	Polyol C
Quantité initiale de polyol (g)	—	—	—
Type de composé à hydrogène actif insaturé	—	p-hydroxy α-méthyl. styrène	—
Quantité de composé à hydrogène actif insaturé (g)	50	53	83
Type de diisocyanate	—		
Quantité de diisocyanate (g)	70	100	108
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	50,5	27,7	47,7
Viscosité (cp à 25°C)	1 540	2 390	1 030

EXEMPLES 16 à 24 :

REFERENCES 6 et 7 :

5 On va maintenant décrire le procédé de production des polyols polymères selon l'invention ainsi que ses résultats.

10 Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé chacun des polyols insaturés LA obtenus en utilisant les composés indiqués dans le TABLEAU VII ci-dessus ou chacun des polyoxyalkylène polyols indiqués dans le TABLEAU VIII ci-après et on a purgé l'autoclave par aspiration et injection d'azote répétées à la température spécifique. On a intro-

15 duit dans l'autoclave chaque mélange du polyol insaturé LA ou du polyoxyalkylène polyol restant et chacun des monomères ayant le groupement insaturé polymérisable, ainsi que le promoteur de polymérisation, qui sont indiqués dans le TABLEAU VIII ci-après, à une vitesse spécifique, en agitant. On a éliminé sous pression réduite le monomère qui n'avait pas réagi pour obtenir les polyols polymères voulus.

20 Quand on utilisait le polyoxyalkylène polyol comme polyol et le styrène comme monomère, à titre de référence, il se produisait une séparation de phases et on ne pouvait obtenir de dispersion uniforme.

25 On a également réalisé, à titre de référence, le procédé utilisant un polyol insaturé obtenu en faisant réagit l'acide maléique avec le polyoxyalkylène polyol. L'apparence était une dispersion blanche, mais les particules de la dispersion étaient grossières.

TABLEAU VIII

	Exp. 16	Exp. 17	Exp. 18	Réf. 6	Réf. 7	Exp. 19
Type de polyol	Polyol F	Prép. 10	Prép. 11	Polyol A	Polyol D	Prép. 10
Quantité initiale de polyol (g)	400	—	—	—	—	600
Polyol (g)	2 800	—	—	—	—	2 600
Acrylonitrile (g)	640	—	0	—	—	—
Styrène (g)	160	—	800	—	—	—
AIBN (g)	25	—	40	—	—	—
Température de réaction (°C)	120	100	110	—	—	—
Dispersibilité	Bonne	Bonne	Bonne	Sépara- tion	Grossiè- re	Bonne
Apparence du polyol polymère	Jaune pâle	Jaune pâle	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	22,9	23,5	24,5	30,1	24,2	23,3
Viscosité (cp à 25°C)	12 200	6 950	3 620	-	4 610	5 370

TABLEAU VIII (Suite)

	Exp. 20	Exp 21	Exp 22	Exp 23	Exp 24
Type de polyol	F	12	12	13	14
Quantité initiale de polyol (g)	400	←	←	←	←
polyol (g)	2 800	←	←	←	←
Acrylonitrile (g)	600	400	0	←	200
Styrène (g)	200	400	800	←	600
AIBN (g)	30	←	40	←	←
Température de réaction (°C)	100	←	110	←	←
Dispersibilité	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Apparence du polyol polymère	Jaune pâle	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	23,4	40,4	39,9	23,8	38,1
Viscosité (cp à 25°C)	11 100	3 020	3 460	4 980	2 960

EXEMPLES 25 et 26

On a produit chaque mousse de polyuréthane molle en utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les Exemples 21 et 22 du TABLEAU VIII ci-dessus.

- 5 Dans chaque essai, on mélangeait de chacun des polyols polymères ou du polyol, 1,2 g de "Silicone L 520", 0,3 g d'un mélange (1:3) de triéthylènediamine et de dipropylèneglycol (DABCO 33LV), 0,3 g d'octylate stanneux (T-9), 4,0 g d'eau et du TDI-80 (tolylènediisocyanate) de
- 10 façon à obtenir un indice de 105, et on agitait le mélange de façon à obtenir chaque fois un gonflement. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU IX ci-dessous.

- Par comparaison avec la Référence 3, les caractéristiques physiques, notamment l'ILD, des mousses de poly-
- 15 uréthane obtenues dans les Exemples 25 et 26 sont supérieures.

TABLEAU IX

	Exp. 25	Exp. 26
Polyol polymère	Exp. 21	Exp. 22
Masse volumique (kg/m ³)	25,9	26,1
Résistance à la traction (Pa)	1,39.10 ⁵	1,40.10 ⁵
Allongement (%)	172	169
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,83	0,81
ILD 25% kg/314 cm 65%	13,3	12,8
	30,6	28,2
Facteur d'affaissement	2,3	2,2
Elasticité répulsive (%)	44	46
Déformation permanente à la compression (%) (50%)	3,7	3,6

EXEMPLES 27 à 29

On a procédé à chaque test de gonflement en moule de mousse de polyuréthane à haute élasticité en utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les Exemples 16, 17 et 18 du TABLEAU VIII ci-dessus.

Dans chaque test, on a mélangé 160 g de chacun des polyols polymères, 240 g de chacun des polyols, 4,4 g de "Silicone L 5305", 2,4 g de "DABCO 33LV", 12 g d'eau et un mélange (80:20) de TDI-80 et de PAPI 135 (phénylène-diisocyanate brut fabriqué par KASEI UPJOHN Co.) de façon à obtenir un indice de 105, et on chargé ce mélange dans un moule en aluminium (400 mm x 400 mm x 100 mm) à 50°C, et on l'a maintenu à la température ambiante pendant 10 minutes. On a extrait la mousse de polyuréthane résultante du moule. Les caractéristiques physiques des mousses de polyuréthane sont données dans le TABLEAU X ci-dessous.

Par comparaison avec la Référence 4, les caractéristiques physiques, notamment l'ILD, des mousses de polyuréthane obtenues dans les Exemples 16, 17 et 18 étaient supérieures.

TABLEAU X

	Exp. 27	Exp. 28	Exp. 29
Polyol polymère	Exp. 16	Exp. 17	Exp. 18
Masse volumique (kg/m ³)	49,1	49,2	48,9
Résistance à la traction (Pa)	1,28.10 ⁵	1,31.10 ⁵	1,33.10 ⁵
Allongement (%)	167	165	163
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,79	0,80	0,81
ILD 25 % kg/314 cm	18,9	18,2	17,8
65 %	54,8	52,8	53,4
Facteur d'affaissement	2,9	2,9	3,0
Elasticité répulsive (%)	61	60	60
Déformation permanente à la compression (%) (50 %)	6,6	6,9	6,7

Préparations 15 à 18 :Préparation de polyols insaturés LA :

On va maintenant décrire le procédé de production des polyols insaturés LA utilisés dans le procédé selon la présente invention ainsi que les résultats obtenus.

Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé chaque polyol, chaque alcool polyhydrique insaturé et chaque diisocyanate indiqués dans le TABLEAU XI ci-dessous et on chauffé le mélange à 80°C pendant 5 heures.

Dans tous les procédés, on a obtenu un liquide transparent légèrement visqueux. Il a été confirmé par le spectre infrarouge qu'il ne restait pas de groupement isocyanate n'ayant pas réagi. On a utilisé les produits comme matières premières pour la production de polyols polymères.

TABLEAU XI

	Prép. 15	Prép. 16	Prép. 17	Prép. 18
Type de polyol	Polyol A	←	←	←
Quantité (en moles)	1	←	←	←
Composé hydroxylé insaturé	3-butène-1,2-diols	Néant	3-butène-1,2-diols	2,5-diméthyl-3-hexane-2,5-diols
Type				
Quantité (en moles)	0,6		0,8	0,3
Composé mono-hydroxylé insaturé	Acrylate de 2-hydroxy-éthyle	←	Néant	Acrylate de 2-hydroxy-éthyle
Type				
Quantité (en moles)	0,2	0,8		0,2
Diisocyanate	TDI-80	←	←	←
Type				
Quantité (en moles)	0,8	0,8	0,8	0,5
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	31,4	24,7	34,2	30,9
Viscosité (cp à 25°C)	4 800	4 650	4 710	3 390

TABLEAU XI (Suite)

	Prép. 19	Prép. 20	Prép. 21	Prép. 22
Type de polyol	←		←	←
Quantité (en moles)	←	1	←	←
Composé hydroxylé insaturé	2-butène-1,4-diol	3-butène-1,2-diol	Néant	3-butène-1,2-diol
Type				
Quantité (en moles)	0,6	0,5		0,7
Composé mono-hydroxylé insaturé	Acrylate de 2-hydroxy-éthyle	Acrylate de 2-hydroxy-éthyle.	←	Néant
Type				
Quantité (en moles)	0,3	0,2	0,2	
Diisocyanate				
Type	←	TDI-80	←	←
Quantité (en moles)	0,9	0,7	0,2	0,7
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	30,1	52,3	52,1	56,1
Viscosité (cp à 25°C)	7 120	2 980	1 630	3 040

EXEMPLES 30 à 38 :

REFERENCES 8 et 9 :

On va maintenant décrire les procédés de production des polyols de polymères selon l'invention, ainsi que les résultats obtenus.

Dans un autoclave de 5 litres, on a chargé chacun des polyols insaturés IA obtenus en utilisant les composés indiqués dans le TABLEAU XI ci-dessus ou chacun des polyoxyalkylène polyols indiqués dans le TABLEAU XII, et on purgé l'autoclave par aspiration et injection d'azote répétées à la température spécifique. On a introduit dans l'autoclave chaque mélange du polyol insaturé IA ou du polyoxyalkylène polyol et chacun des monomères ayant le groupement insaturé polymérisable, ainsi que le promoteur de polymérisation indiqué dans le TABLEAU XII ci-dessous, à une vitesse spécifique, en agitant. On a éliminé sous pression réduite le monomère qui n'avait pas réagi pour obtenir les polyols polymères voulus.

Quand on utilisait le polyoxyalkylène polyol comme polyol et le styrène comme monomère, à titre de référence (Référence 8), il se produisait une séparation de phases et on ne pouvait obtenir de dispersion uniforme.

On a également réalisé, à titre de référence (référence 9), le procédé utilisant un polyol insaturé obtenu en faisant réagir l'acide maléique avec le polyoxyalkylène polyol. Les particules de la dispersion résultante étaient grossières. Lorsqu'on n'utilisait que le composé polyhydroxylé insaturé, ou qu'on n'incorporait qu'une petite quantité du composé monohydroxylé insaturé dans la polymérisation utilisant le styrène comme monomère, les particules de la dispersion résultante étaient relativement grossières.

TABLEAU XII

	Exp. 30	Exp. 31	Exp. 32	Réf. 8	Réf. 9
Type de polyol	Prép. 15	Prép. 15	Prép. 18	Polyol A	Polyol D
Quantité initiale de polyol (g)	400	←	←	←	←
Polyol (g)	2 800	←	←	←	←
Acrilonitrile (g)	400	0	500	0	←
Styrène (g)	400	800	300	800	←
AIBN (g)	40	30	←	←	←
Température de réaction (°C)	100	110	100	110	←
Dispersibilité	Bonne	Bonne	Bonne	Séparation	Grossière
Apparence du polyol polymère	Jaune pâle	Blanc	Jaune pâle	Blanc	←
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	25,1	25,5	24,9	-	24,6
Viscosité (cp à 25°C)	8 930	9 110	6 420	-	4 130

TALBEAU XII (Suite)

	Exp. 33	Exp. 34	Exp. 35	Exp. 36	Exp. 37	Exp. 38
Type de polyol	Prép. 17	Prép. 22	Prép. 19	Prép. 20	Prép. 20	Prép. 21
Quantité initiale de polyol (g)	←	←	600	←	←	400
Polyol (g)	←	←	2 600	←	←	2 800
Acrilonitrile (g)	←	←	400	←	0	←
Styrène (g)	←	←	400	←	800	←
AIBN (g)	←	←	40	←	←	30
Température de réaction (°C)	←	←	100	←	←	110
Dispersibilité	Assez grossière	←	Bonne	Bonne	Bonne	Assez gros- sière
Apparence du polyol polymère	←	←	Jaune pâle	←	Blanc	←
Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)	27,3	44,8	24,7	41,8	41,9	42,2
Viscosité (cp à 25°C)	9 340	6 280	14 370	5 920	6 010	3 330

Dispersibilité : Comparaison des particules des
dispersions dans ce Tableau.

EXEMPLES 39 et 40

On a produit chaque mousse de polyuréthane molle en utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les Exemples 36 et 37 du TABLEAU XII ci-dessus.

- 5 Dans chaque essai, on a mélangé 100 g de chacun des polyols polymères, 1,2 g de "Silicone L 520", 0,3 g de "DABCO 33LV" (Mélange 1:3 de triéthylènediamine et de dipropylèneglycol), 0,3 g d'octylate stanneux (T-9),
- 10 4,0 g d'eau et du TDI-80 (tolylènediisocyanate) de façon à obtenir un indice de 105, et on a agité le mélange de façon à obtenir chaque fois un gonflement. Les résultats sont donnés dans le TABLEAU XIII ci-dessous.

- 15 Par comparaison avec la Référence 3, les caractéristiques physiques, notamment ILD, des mousses de polyuréthane obtenues dans les Exemples 39 et 40 sont supérieures.

TABLEAU XIII

	Exp. 39	Exp. 40
Polyol polymère	Exp. 36	Exp. 37
Masse volumique (kg/m ³)	26,4	26,1
Résistance à la traction (Pa)	1,39.10 ⁵	1,40.10 ⁵
Allongement (%)	168	169
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,83	0,81
ILD 25 % kg/314 cm 65 %	12,8	12,7
Facteur d'affaissement	2,2	2,1
Elasticité répulsive (%)	43	44
Déformation permanente à la compression (%) (50 %)	3,7	3,6

EXEMPLES 41 à 43 :

On a procédé à chaque test de gonflement en moule de mousse de polyuréthane à haute élasticité en utilisant chacun des polyols polymères obtenus dans les Exemples 30 à 32, du TABLEAU XII ci-dessus.

Dans chaque test, on a mélangé 160 g de chacun des polyols polymères, 240 g de chacun des polyols, 4,4 g de "Silicone L 5305", 2,4 g de "DABCO 33LV", 12 g d'eau et un mélange (80:20) de TDI-80 et de PAPI 135 (phénylène-diisocyanate brut fabriqué par KASEI-UPJOHN Co.) de façon à obtenir un indice de 105, et on chargé le mélange dans un moule en aluminium (400 mm x 400 mm x 100 mm) à 50°C, et on l'a maintenu à la température ambiante pendant 10 minutes. On a extrait du moule la mousse de polyuréthane résultante. Les caractéristiques physiques des mousses de polyuréthane obtenues sont données dans le TABLEAU XIV ci-dessous.

Par comparaison avec la Référence 4, les caractéristiques physiques, notamment l'ILD, des mousses de polyuréthane obtenues dans les Exemples 30 à 32 étaient supérieures.

TABLEAU XIV

	Exp. 41	Exp. 42	Exp. 43
Polyol polymère	Exp. 30	Exp. 31	Exp. 32
Masse volumique (kg/m ³)	49,1	48,8	48,7
Résistance à la traction (Pa)	1,27.10 ⁵	1,29.10 ⁵	1,35.10 ⁵
Allongement (%)	179	162	166
Résistance à la déchirure (kg/cm)	0,78	0,81	0,80
ILD 25% kg/314 cm	18,5	17,9	18,6
65%	51,8	51,9	53,9
Facteur d'affaissement	2,8	2,9	2,9
Elasticité répulsive (%)	63	61	64
Déformation permanente à la compression (%) (50 %)	6,6	6,4	6,9

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'un polyol polymère, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans un polyol
5 insaturé à liaison azotée (LA), ou un mélange de tels polyols, ledit polyol insaturé à liaison azotée ayant au moins deux liaisons azotées résultant de la réaction d'un groupement isocyanate avec un groupement à hydrogène actif, au moins un groupement insaturé polymérisable, et au moins
10 1,7 groupement hydroxyle, en moyenne.
2. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange de polyols comprenant ledit polyol insaturé à liaison azotée a au moins 0,2 liaison azotée, au moins 0,1 groupement insaturé polymérisable et au moins
15 1,7 groupement hydroxyle, en moyenne, pour 1 molécule dudit polyol.
3. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient ledit polyol insaturé à liaison azotée en faisant réagir un polyol sensiblement saturé ayant au moins
20 deux groupements hydroxyle, un composé à hydrogène actif insaturé ayant au moins un groupement à hydrogène actif et au moins un groupement insaturé polymérisable, et un polyisocyanate ayant au moins deux groupements isocyanate.
4. Procédé selon la Revendication 3, caractérisé en
25 ce qu'on obtient ledit polyol insaturé à liaison azotée en faisant réagir tous les groupements isocyanate dudit polyisocyanate avec au moins un des groupements hydroxyle dudit polyol sensiblement saturé, et au moins un des groupements à hydrogène actif dudit composé à hydrogène actif insaturé.
- 30 5. Procédé selon la Revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que ledit polyol sensiblement saturé est un polyol de polyéther.
6. Procédé selon la Revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que ledit composé à hydrogène actif insaturé est
35 un composé polyhydroxylé insaturé.
7. Procédé selon la Revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que ledit composé à hydrogène actif insaturé est un composé monohydroxylé insaturé.

8. Procédé selon la Revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que ledit polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique.

5 9. Procédé selon la Revendication 1, caractérisé en ce que ledit monomère est un monomère vinylique.

10. Procédé selon la Revendication 9, caractérisé en ce que ledit monomère vinylique est l'acrylonitrile et/ou le styrène.

10 11. Polyuréthane, caractérisé en ce qu'il est obtenu par réaction d'un polyisocyanate avec un polyol polymère obtenu par le procédé selon la Revendication 1.

15 12. Polyuréthane selon la Revendication 11, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une mousse de polyuréthane obtenue en faisant réagir ledit polyisocyanate avec ledit polyol polymère en présence d'un agent gonflant.

20 13. Procédé de production d'un polyol polymère, caractérisé en ce qu'il consiste à polymériser un monomère ayant un groupement insaturé polymérisable dans un polyol insaturé à liaison azotée, ou un mélange de tels polyols, ayant en moyenne au moins 1,7 groupement hydroxyle, obtenu en faisant réagir un polyisocyanate avec un mélange d'un polyol sensiblement saturé ayant au moins deux groupements hydroxyle et d'un composé à hydrogène actif insaturé ayant au moins un groupement à hydrogène actif et au moins un
25 groupement insaturé polymérisable, ou bien en faisant réagir ledit polyisocyanate avec ledit polyol sensiblement saturé ou avec ledit composé à hydrogène actif insaturé, puis en faisant réagir avec l'intermédiaire formé celui desdits composés que l'on n'a pas fait réagir ; ou bien un
30 mélange de polyols obtenu en diluant ledit polyol insaturé à liaison azotée, ou ledit mélange de tels polyols, avec un polyol sensiblement saturé.

35 14. Procédé selon la Revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise pour la production dudit polyol insaturé à liaison azotée, ou dudit mélange de tels polyols, une mole dudit polyol sensiblement saturé et 0,1 à 4 moles dudit composé à hydrogène actif insaturé et 0,1 à 4 moles dudit polyisocyanate, le rapport molaire dudit polyisocyanate audit composé à hydrogène actif insaturé étant

supérieur à 1.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on utilise, pour la production dudit polyol insaturé à liaison azotée, ou dudit mélange de tels polyols, une mole dudit polyol sensiblement saturée, 0,2 à 2 moles dudit composé à hydrogène actif insaturé et 0,1 à 2 moles dudit polyisocyanate, le rapport molaire dudit polyisocyanate audit composé à hydrogène actif insaturé étant de 1 à 2.

10 16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la viscosité dudit polyol insaturé à liaison azotée, ou dudit mélange de tels polyols, ayant en moyenne 1,7 groupement hydroxyle, est inférieure à 20 000 cp à 25°C.

15 17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit polyol sensiblement saturé est un polyol de polyéther.

18. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé à hydrogène actif insaturé est un composé polyhydroxylé insaturé.

20 19. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé à hydrogène actif insaturé est un composé monohydroxylé insaturé.

25 20. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit composé à hydrogène actif insaturé est un mélange d'un composé polyhydroxylé insaturé et d'un composé monohydroxylé insaturé.

21. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique.

30 22. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit monomère est un monomère vinylique.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit monomère vinylique est l'acrylonitrile et/ou le styrène.

35 24. Polyuréthane, caractérisé en ce qu'il est fabriqué à partir d'un polyisocyanate que l'on a fait réagir avec un polyol polymère obtenu par le procédé de l'exemple 13.

25. Polyuréthane selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une mousse de polyuréthane obtenue

en faisant réagir ledit polyisocyanate avec ledit polyol polymère en présence d'un agent gonflant.