

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 492 390

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 18520**

(54) Procédé de traitement de polyols par extraction de résidus de catalyseurs et polyols obtenus par sa mise en œuvre.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **C 08 G 65/30.**

(22) Date de dépôt 1^{er} octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 16 octobre 1980, n° 197,418.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 23-4-1981.

(71) Déposant : Société dite : THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, société enregistrée conformément aux lois de l'Etat de l'Ohio, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Robert J. Herold et Robert E. Bingham.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un procédé de traitement de polypropylèneétherpolyols et de poly-1,2-butylèneéther polyols contenant des résidus de catalyseur du type des complexes doubles de cyanure métallique, afin que ces résidus soient retirés de ces polyols, et en outre afin que ces polyols soient munis de groupes hydroxyle primaire.

On connaît des catalyseurs de la catégorie des complexes doubles de cyanure métallique tels que le cobaltcyanure de zinc. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 278 457, 3 278 458 et 3 278 459 et leurs divisions n° 3 427 256, 3 427 334 et 3 427 335 décrivent des procédés de fabrication de tels catalyseurs et leur utilisation lors de la fabrication d'éthers ou d'oxydes de polyalkylène par polymérisation d'oxydes d'alkylène. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 829 505 et 3 941 849 décrivent aussi des procédés de fabrication de polyalkylène-étherpolyols par mise en oeuvre de ces catalyseurs à base de complexes doubles de cyanure métallique.

Le procédé décrit dans le brevet précité des Etats-Unis d'Amérique n° 3 829 505 donne avantageusement des poly-alkylèneétherpolyols qui ont des poids moléculaires plus élevés, une fonctionnalité hydroxyle plus élevée et une insaturation plus faible pour la fonctionnalité plus élevée et les poids moléculaires voulus, que les polyalkylèneétherpolyols préparés par utilisation de catalyseurs alcalins classiques. Ces polyols peuvent aussi être préparés avec des poids moléculaires faibles ou élevés et avec une fonctionnalité hydroxyle faible ou élevée si bien qu'on peut les utiliser pour la fabrication de résines thermodurcissables et thermoplastiques, de caoutchouc et de mousses de polyuréthane souples à rigides. Les polyétherpolyols préparés à l'aide de catalyseurs alcalins ont des poids moléculaires compris dans une plage limitée. Par exemple, une caractéristique de l'utilisation du catalyseur à base d'un complexe double de cyanure métallique est qu'il permet la formation de polypropylène-éthertriols de poids moléculaire élevé contrairement au poids

moléculaire limité à 6 000 environ lors de l'utilisation des catalyseurs alcalins. En d'autres termes, l'utilisation de catalyseurs alcalins pour la préparation de polypropylène-éther à terminaison hydroxyle et de poids moléculaire élevé provoque une réduction importante de la fonctionnalité hydroxyle alors que, lors de l'utilisation du catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique, on peut obtenir pratiquement la fonctionnalité hydroxyle théorique (c'est-à-dire 3 lors de l'utilisation d'un triol comme initiateur de la polymérisation de l'oxyde de propylène) pour des poids moléculaires qui sont encore plus élevés.

Cependant, on constate que les résidus des catalyseurs à base de complexes doubles de cyanure métallique, présents dans les polyols après la polymérisation, provoquent certaines réactions indésirables à la fois avant et pendant leur utilisation au cours de la préparation de produits à base de polyuréthane. Par exemple, on a constaté que de tels polyols, par exemple les polypropylèneétherpolyols, contenant des résidus de catalyseurs à base de complexe double de cyanure métallique, sont moins stables au cours du stockage et ont tendance à former des impuretés volatiles plus rapidement que les polyols dépourvus de résidus de catalyseurs. Ces matières volatiles peuvent donner une odeur aux polyols et il peut s'agir d'acétaldéhyde, d'acétone, de propionaldéhyde et/ou d'oxyde de propylène.

On a aussi constaté que de tels résidus de catalyseurs présents dans le polyol catalysent la formation d'une quantité importante de groupes allophanate pendant la réaction du polyol et du polyisocyanate. La formation de tels groupes allophanate provoque la formation d'un produit qui est réticulé ou ramifié mais qui est moins stable à la chaleur et, dans le cas des prépolymères, elle donne un produit qui a une viscosité accrue. Il est intéressant de noter que certains carboxylates de zinc et de cobalt sont dans de nombreux cas des catalyseurs de la formation des allophanates, comme décrit dans l'article de I.C. Kogon, J. Org. Chem. 26, 3004 (1961). En outre, la formation de

chaînes ramifiées peut modifier les viscosités. Les halophanates sont apparemment des substances présentant des liaisons hydrogène entre les molécules comme décrit dans l'article de I.C. Kogon, J. Am. Chem. Soc. 79, 2253 (1957).

5 En outre, les allophanates sont beaucoup plus polaires que les uréthannes.

On sait aussi que la préparation de polyuréthane à partir de polyols contenant des groupes hydroxyle primaires est la plus avantageuse. Les groupes hydroxyle primaires réagissent plus rapidement que les groupes hydroxyle secondaires. Même lorsque des mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène sont copolymérisés à l'aide du catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique, les groupes terminaux sont principalement des groupes hydroxyle secondaires puisque l'oxyde d'éthylène réagit plus rapidement que l'oxyde de propylène. Dans de tels mélanges copolymérisables, l'oxyde d'éthylène est utilisé en proportion molaire réduite, habituellement ne dépassant pas 30 moles % environ, par rapport au mélange total des oxydes d'alkylène monomères afin que le produit ne soit pas sensible à l'eau. Des polyols à groupes hydroxyle primaires de terminaison sont avantageux car les polyuréthannes produits peuvent être préparés à partir de polyols ayant des groupes hydroxyle primaires de terminaison dans des conditions moins sévères que lors de la préparation à l'aide de polyols ayant des groupes hydroxyle secondaires de terminaison.

En outre, on a constaté que, lorsque de l'oxyde d'éthylène était ajouté à un polyétherpolyol tel que le polypropylèneétherpolyol préparé à l'aide d'un catalyseur de complexe double de cyanure métallique et contenant des résidus du catalyseur, il apparaissait une certaine addition de l'oxyde d'éthylène au polyol. Cependant, la réaction principale est l'homopolymérisation de l'oxyde d'éthylène. Ceci provoque la formation d'un mélange hétérogène de poly(propylèneéther)polyol et de poly(éthylèneéther)polyol cristallin donnant des produits qui ne sont pas satisfaisants après réaction avec des polyisocyanates.

Ainsi, l'invention concerne un procédé de traitement de polyalkylèneétherpolyols contenant des résidus de catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique, afin que ces résidus soient éliminés, et la formation de 5 polyalkylèneétherpolyols ayant une tendance réduite à la formation de groupes allophanates.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de polyalkylèneétherpolyols contenant des résidus de catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique afin 10 que ces résidus soient éliminés et que les polyols réagissent avec de l'oxyde d'éthylène et comportent des groupes hydroxyle primaires terminaux.

Plus précisément, selon l'invention, l'élimination des résidus des catalyseurs de complexe double de cyanure 15 métallique est réalisée par traitement du résidu de catalyseur contenu dans les polyols par une base forte si bien que le résidu est transformé en une espèce ionique qui peut être retirée par échange d'ions ou par neutralisation et filtration. La disposition des groupes hydroxyle primaires 20 terminaux est réalisée par addition d'oxyde d'éthylène pendant le traitement par la base et ultérieurement, et avant l'échange d'ions ou la neutralisation et la filtration.

L'invention concerne donc un procédé d'obtention de polypropylèneétherpolyols ou de polybutylèneétherpolyols qui 25 ont été préparés à l'aide d'un catalyseur à base de complexes doubles de cyanure métallique tels que l'hexacyanocobaltate de zinc et qui ont une fonctionnalité hydroxyle proche de la valeur théorique, sous une forme pratiquement dépourvue de résidus de catalyseur et stable de façon générale. L'invention concerne aussi un procédé qui, tout en donnant les 30 résultats indiqués précédemment, rend possible l'addition d'oxyde d'éthylène aux polyols et permet l'obtention de polyétherpolyols contenant des quantités importantes de groupes hydroxyle primaires. Les produits formés par mise 35 en œuvre de ce procédé sont aussi nouveaux puisque les produits débarrassés de catalyseur et à groupes terminaux formés par l'oxyde d'éthylène, ainsi obtenus, ont les mêmes

caractéristiques fonctionnelles originales que les matières d'origine ainsi que des poids moléculaires élevés.

Les polyétherpolyols contenant des groupes hydroxyle secondaires à traiter par mise en oeuvre de l'invention 5 sont des polyalkylèneétherpolyols préparés par polymérisation d'oxyde de propylène, d'oxyde de 1,2-butylène ou de leur mélange, l'oxyde de propylène, l'oxyde de 1,2-butylène ou leur mélange contenant éventuellement une petite proportion molaire d'oxyde d'éthylène ne dépassant pas de préférence 10 30 moles % environ. Les polyols sont ainsi essentiellement des polypropylèneétherpolyols et des poly-1,2-butylèneétherpolyols ou leur mélange. Les polyétherpolyols sont préparés par mise en oeuvre des enseignements du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 829 505 précité, à l'aide d'un catalyseur 15 de la catégorie des complexes doubles de cyanure métallique, de préférence de cobaltcyanure de zinc. On peut utiliser comme adjuvant d'amorçage ou inducteur de l'éthylèneglycol, du propylèneglycol, du diéthylèneglycol, du dipropylèneglycol, du triméthylolpropane, du 1,2,6-hexane-20 triol, de l'hexylèneglycol, un produit d'addition d'oxyde de tripropylène avec du glycérol ou de l'hexanetriol, du phloroglucinol, du 4,6,4'-trihydrodiphényldiméthylmethane, du 1,1,3-tris(4-hydroxyphényl)propane, du pentaérythritol, un pentol, un hexol tel que le mannitol, le glucose, le 25 fructose, le saccharose, le sorbitol et analogue ainsi que leurs mélanges. La polymérisation peut être réalisée en masse ou dans un solvant. Un solvant peut être nécessaire lorsque l'oxyde d'alkylène et l'inducteur ne sont pas miscibles ou solubles afin que la polymérisation soit facilitées et éventuellement que l'insaturation soit réduite. La polymérisation est effectuée afin qu'elle donne le poids moléculaire voulu.

Le sodium ou potassium métallique ou un mélange ou alliage de ces métaux doit être finement divisé et utilisé 35 sous forme d'une dispersion dans une huile minérale ou autre inerte. Lorsqu'on utilise le sodium ou le potassium lui-même, le métal doit être utilisé dans des conditions inertes,

en l'absence d'humidité pratiquement afin que la réaction avec l'eau soit évitée. On peut utiliser aussi à la place les hydroxydes de sodium et/ou de potassium ou les solutions aqueuses de ces hydroxydes. Les métaux sodium et/ou potassium et leurs hydroxydes doivent être utilisés en quantité suffisante à la transformation d'une quantité importante au moins et de préférence de la totalité du métal des résidus de catalyseur à base de cyanure en une espèce ionique qui peut être éliminée. Lorsque de l'oxyde d'éthylène doit être ajouté au polyol pour la formation des groupes terminaux, la quantité de métal alcalin présent doit en outre suffire à cette réaction, par exemple à la transformation d'une quantité importante et de préférence de la totalité des groupes hydroxyle secondaires des polyols en groupes hydroxyle primaires.

La réaction du ou des métaux alcalins, en présence d'oxyde d'éthylène ou non, peut être effectuée en masse, dans un solvant ou en dispersion. La réaction dans un solvant est avantageuse du fait de la facilité du mélange, du réglage de température, etc. Des exemples de solvants ou agents dispersants qui conviennent sont le méthanol (pour KOH ou NaOH), le tétrahydrofurane, le toluène, etc. En outre, l'utilisation d'un solvant ou agent dispersant facilite l'élimination ultérieure de l'espèce ou des résidus du catalyseur et de l'agent de traitement du polyol.

L'oxyde d'éthylène, lorsqu'on l'utilise, est ajouté après la réaction du métal alcalin avec le polyol et du catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique et avant élimination du métal alcalin et des résidus de catalyseur. On ajoute une quantité suffisante d'oxyde d'éthylène pour qu'une quantité importante au moins et de préférence la totalité des deux groupes hydroxyle secondaires des polyols soit transformée en groupes hydroxyle primaires. Le métal alcalin et l'oxyde d'éthylène réagissent pendant un temps et à une température qui suffisent à la conversion des résidus de catalyseur à base de complexe double de cyanure métallique en une espèce ionique et à la transformation d'une

quantité au moins importante des groupes hydroxyle secondaires des polyols en groupes hydroxyle primaires. Les réactions doivent être réalisées dans des réacteurs ou récipients fermés, dans des conditions inertes, par exemple 5 en présence d'azote, d'argon ou d'hélium gazeux, etc. Les réacteurs doivent comporter de façon convenable des dispositifs de chauffage et de refroidissement, des agitateurs, des dispositifs de chargement et de déchargement, etc.

L'élimination de l'espèce ionique (métallique) du 10 résidu de catalyseur de complexe double de cyanure métallique et de l'agent de traitement de sodium et/ou de potassium est assurée par circulation du mélange réactionnel de polyétherpolyol dans une résine échangeuse de cations et éventuellement ultérieurement dans une résine échangeuse 15 d'anions. Comme indiqué précédemment, l'utilisation d'un solvant ou d'un agent dispersant avec le polyol contenant les résidus de catalyseur ou l'espèce ionique et l'agent de traitement facilite l'élimination des résidus et de cet agent. On utilise en général des résines comme matières 20 d'échange d'ions. Ces dernières ont des types et des dimensions différentes. On peut en utiliser un certain nombre. En outre, le cycle de traitement dans les matières d'échange d'ions peut être répété après régénération de la résine. Des matières, appareils et procédés d'échange 25 d'ions sont bien connus. On peut par exemple se référer aux ouvrages suivants : *Encyclopedia of Chemical Technology*", Kirk-Othmer, 2 éd. Vol 11, 1966, Interscience Publishers, John-Wiley & Sons, Inc., New-York, pages 871 à 889 ; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 7, 30 1967, Interscience Publishers, John-Wiley & Sons, Inc., New-York, pages 692 à 742 ; "Ion Exchange Technology", Nachod et Schubert, 1956, Academic Press, Inc., New-York, et "Ion Exchange", Salmon et Hale, 1959, Academic Press, Inc., New-York. 35 A la place de l'échange d'ions ou de l'utilisation d'un système d'échange d'ions pour l'enlèvement du résidu de catalyseur ou de l'espèce ionique et de l'agent de

traitement, le polyol contenant l'espèce et l'agent de traitement peut être traité par un acide minéral tel que l'acide phosphorique ou sulfurique afin que l'espèce ionique provenant du résidu de catalyseur et l'agent de traitement soient 5 neutralisés et précipitent. Le précipité peut alors être retiré par filtration. On doit utiliser une quantité suffisante d'acide pour que le polyol soit neutre ou légèrement acide.

A la fin des opérations de traitement, le mélange résultant de polyols est de préférence soumis à un entraînement 10 qui extrait le monomère qui n'a pas réagi, le solvant, l'acide cyanhydrique, etc.

Les polyols préparés par mise en oeuvre du procédé de l'invention sont stables ou pratiquement stables. Ils peuvent 15 être utilisés pour la fabrication de mousse de polyuréthane souples à rigides. Les polyols neutres peuvent réagir différemment des polyols acides lors de la préparation de mousse. Lors de cette dernière, les polyols peuvent être mélangés à du diisocyanate de tolylène, de l'eau, un agent tensioactif de silicone, un agent porophore secondaire le 20 cas échéant, des adjuvants de stabilisation, des agents retardateurs d'inflammation, un ou plusieurs catalyseurs, etc. En outre, les polyétherpolyols peuvent être utilisés pour la préparation d'élastomères, de revêtements et d'adhésifs de polyuréthane, par exemple dans les applications automobiles 25 et domestiques, notamment pour la formation de clôtures, de pare-chocs, de peintures, etc. On trouve des informations plus complètes sur les polyuréthanes dans les ouvrages suivants : "Polyethers", Part I, Polyalkylene Oxides and Other Polyethers, Gaylord, Interscience Publishers, John-Wiley & Sons, New-York, 1963 ; "Polyurethanes", Chemistry and 30 Technology, Part I, Chemistry, Saunders et Frisch, Interscience Publishers, John-Wiley & Sons, New-York, 1962 et "Polyurethanes", Chemistry and Technology, Part II, Technology, Saunders et Frisch, Interscience Publishers, 35 John-Wiley & Sons, New-York, 1964.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre

d'exemples donnés à titre purement illustratif. Dans ces exemples, les polyétherpolyols sont traités dans des récipients fermés, sous atmosphère d'azote.

EXEMPLE 1

5 On prépare un triol expérimental par mise en oeuvre du procédé décrit dans le brevet précité des Etats-Unis d'Amérique n° 3 829 505 par polymérisation d'oxyde de propylène avec de l'hexacyanocobaltate de zinc-glyme constituant un catalyseur et de 1,2,3-tri(2-hydroxypropoxy)propane,

10 constituant l'inducteur, afin qu'il se forme un polypropylèneéthertriol ayant un poids moléculaire moyen d'environ 3000 et des groupes hydroxyle secondaires. Ce polyol est appelé "polyol non traité". Une partie de celui-ci subit alors une réaction avec une dispersion de sodium métallique

15 dans une huile minérale et de l'oxyde d'éthylène, et il est transmis dans une résine échangeuse de cations et est alors appelé "polyol traité" (les résidus de catalyseur sont éliminés et il contient des groupes OH primaires). On ajoute alors, à la fois au polyol traité et au polyol non

20 traité, une petite quantité d'un agent stabilisant à base d'une amine ("Naugard 445" qui est un antioxydant de diphenylamine substituée de Uniroyal). Ces polyols stabilisés sont alors comparés à un polypropylèneétherpolyol du commerce, par analyse par chromatographie en phase gazeuse.

25 L'opération comprend le stockage des échantillons de polyols pendant diverses périodes dans des récipients partiellement remplis, puis l'échantillonnage et l'analyse des phases gazeuses. Le garnissage des enceintes utilisées pour cette analyse est un polystyrène poreux réticulé par le divinylbenzène "Porapak Q" de Waters Associates. La colonne a une longueur de 2,74 m, comprenant une partie de 0,91 m ayant un garnissage de 125 à 149 microns et une partie de 1,83 m ayant un garnissage de 149 à 177 microns. Comme l'indique le tableau I qui suit, le polyol non traité, bien que

30 stabilisé par un antioxydant à base d'amine, donne une concentration d'impuretés bien supérieure à celle d'un polyol du commerce. D'autre part, lorsque le polyol non traité est

35

débarrassé des résidus de catalyseur, il donne à peu de choses près les mêmes quantités d'impuretés que l'échantillon du commerce, mais beaucoup moins que le polyol non traité.

5

TABLEAU I
Effet du stockage à 100°C sur la teneur en impuretés de divers polyols

	10	Durée de stockage, h	Nombre de pics d'impuretés ¹	Surface totale sous les pics	Augmentation de la surface sous les pics d'impuretés	Augmentation de la pureté au cours du stockage
15	<u>Polyols</u>					
	"Dow" CP-3000 ² (du commerce)	1 5	4 4	60 118		
20	Expérimental non traité	1	7	70		
25	{stabilisé par une amine) Expérimental traité (stabilisé par une amine)	5 1 5	7 2 3	1250 86 160		1180 74

¹ observé par analyse par chromatographie en phase gazeuse.

² produit d'addition d'oxyde de propylène et de glycérol de poids moléculaire moyen égal à 3000 environ, ayant des groupes hydroxyle secondaires, stabilisé par un anti-

30 oxydant phénolique probablement, fourni par "Dow Chemical Company"

EXEMPLE 2

On prépare des polypropylèneéthertriols par mise en oeuvre du procédé décrit dans le brevet précité des Etats-Unis d'Amérique n° 3 829 505 à partir d'oxyde de propylène à l'aide de "Voranol CP-260" (produit d'addition d'oxyde de propylène et de glycérol ou de 1,2,3-tri(2-hydroxypropoxy)propane de Dow Chemical Co.) comme inducteur et d'hexacyanocobaltate de zinc-glyme comme catalyseur. Ces polyols ont 40 des poids moléculaires moyens compris entre environ 6000 et 17000. On fait réagir un certain nombre de ces polyols avec

une dispersion de sodium métallique dans une huile minérale, ou avec de l'hydroxyde de sodium aqueux, et de l'oxyde d'éthylène, on les fait circuler dans une résine échangeuse de cations et on les appelle "polyols traités" (sans résidu de catalyseur). Les autres polyols qui n'ont pas subi ce traitement sont appelés "polyols non traités" (contenant des résidus de catalyseur).

La formation de prépolymères à partir de ces polypropylèneétherpolyols, avant ou après enlèvement des résidus de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc, et de diphenylméthane-4,4'-diisocyanate est alors étudiée d'après l'analyse de la concentration en isocyanate, par spectrométrie infrarouge et d'après la viscosité. On constate que la perte des groupes isocyanate par groupe hydroxyle dans la préparation du prépolymère est toujours supérieure à celle des produits préparés avec un triol contenant des résidus de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc. Le tableau II qui suit indique ce phénomène. Dans le cas d'échantillons dont les résidus de catalyseur à base de cyanure ont été éliminés, la réduction moyenne d'isocyanate par groupe hydroxyle est de 1,14. D'autre part, dans les échantillons contenant des résidus de catalyseur, la réduction moyenne d'isocyanate par groupe hydroxyle est de 2,24. Comme l'indique l'équation qui suit, la réduction de l'isocyanate par groupe hydroxyle peut être prévue comme étant comprise entre 1,0 et 2,0 pour la formation d'uréthane et d'allophanate respectivement.

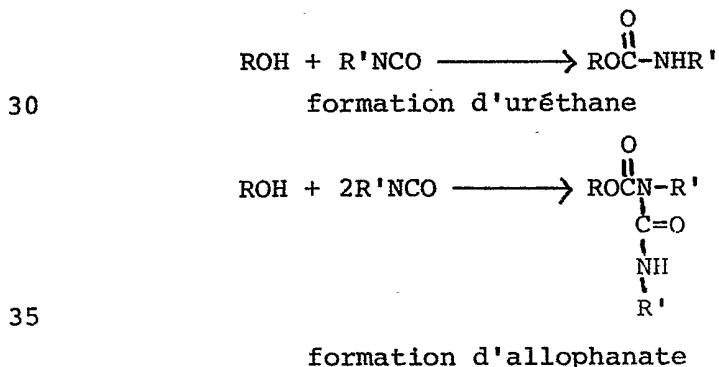


TABLEAU II

Variation de la consommation d'isocyanate dans les prépolymères de diphenylméthane-4,4'-diisocyanate en présence de résidus de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc.

5	Essai	Catalyseur d'uréthane	Teneur initiale	Teneur initiale
			en hydroxyle du mélange, meq/g	en isocyanate du mélange, meq/g
<u>Sans résidu de catalyseur</u>				
10	A	néant	0,169	2,97
	B	"	0,180	3,20
	C	"	0,187	3,20
	D	"	0,187	3,20
	E	"	0,204	2,75
15	F	"	0,234	1,97
	G	"	0,363	3,20
	H	"	0,407	3,20
	I	SnO ₂	0,174	3,06
	J	"	0,204	2,75
20	K	"	0,366	3,17
	L	"	0,467	3,24
<u>Avec résidus de catalyseur</u>				
	M	néant	0,178	3,20
	N	"	0,194	2,75
25	O	"	0,194	2,75
	P	"	0,262	3,06
	Q	SnO ₂	0,092	3,04
	R	"	0,194	2,75
	S	"	0,183	3,05
30	T	"	0,268	3,12

TABLEAU II (suite)

PRODUIT

Essai	Teneur en isocyanate meq/g	Eq. d'isocyanate consommé/ Eq. d'hydroxyle chargé	
		Sans résidu	de catalyseur
5			
	A	2,83	0,83
	B	2,94	1,39
	C	2,97	1,23
	D	2,98	1,18
10	E	2,50	1,23 moyenne
	F	1,75	0,94 $1,14 \pm 0,14$
	G	2,71	1,35
	H	2,75	1,11
	I	2,89	0,98
15	J	2,48	1,32
	K	2,79	1,04
	L	2,73	1,09
		<u>Avec résidus de catalyseur</u>	
	M	2,88	1,80
20	N	2,40	1,80
	O	2,24	2,63 moyenne
	P	2,42	2,45 $2,24 \pm 0,33$
	Q	2,78	2,82
	R	2,34	2,12
25	S	2,70	1,91
	T	2,48	2,83

SnOC_2 = octoate stanneux

Les résultats infrarouges obtenus sur ces échantillons et sur des échantillons de modèles de groupes d'uréthane et allophanate correspondent à l'idée selon laquelle la perte accrue d'isocyanate dans les échantillons contenant les résidus de catalyseur est due à la formation de groupes allophanate. Le tableau III qui suit indique la dépendance du rapport du coefficient d'absorption infrarouge du groupe carbonyle dans les prépolymères à la teneur en groupes hydroxyle du polyol d'origine, en présence des résidus de catalyseur. La moyenne de ce rapport est de 1,24 et 0,54 pour les échantillons ayant des résidus de catalyseur et

n'en ayant pas respectivement. Le rapport des coefficients d'absorption infrarouge de groupes carbonyle des modèles de composés allophanate et uréthane de structures par ailleurs analogues est déterminé comme étant égal à 2,0 environ. En outre, ceci est prévisible puisqu'il y a deux groupes carbonyle dans une structure allophanate et un seul dans une structure d'uréthane.

TABLEAU III

Variation de l'absorption infrarouge des prépolymères de diphénylméthane-4-4'-diisocyanate avec la présence de résidus de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc.

Essai	Teneur initiale en hydroxyle de la charge de mélange, meq/g	Coefficient d'absorption de solutions à 5% dans CHCl_3 à 1730 cm^{-1}	
		sans résidu de catalyseur	avec résidu de catalyseur
15	A B C D E	0,169 0,180 0,187 0,187 0,234	0,127 0,085 0,080 0,076 0,099
20	G H I J K	0,363 0,407 0,174 0,204 0,366	0,180 0,185 0,120 0,160 0,192
25	L	0,467	0,200
		<u>Avec résidus de catalyseur</u>	
	U M P Q	0,089 0,178 0,262 0,092	0,087 0,170 0,330 0,160
30	R S T	0,194 0,183 0,268	0,270 0,220 0,310

TABLEAU III (suite)

Essai	Coefficient d'absorption à 1730 cm ⁻¹ teneur en hydroxyle	<u>Sans résidu de catalyseur</u>	
		<u>Avec résidus de catalyseur</u>	
5	A	0,75	
	B	0,46	
	C	0,43	
	D	0,41	
	F	0,42	
10	G	0,49	moyenne
	H	0,46	0,54 [±] 0,12
	I	0,71	
	J	0,80	
	K	0,52	
15	L	0,43	
	U	0,98	
	M	0,95	
	P	1,24	moyenne
20	Q	1,74	1,24 [±] 0,19
	R	1,40	
	S	1,20	
	T	1,16	

En outre, les prépolymères de polypropylène-éthertriol et de diphenylméthane-4,4'-diisocyanate contenant des résidus de catalyseur présentent des viscosités accrues (exprimées en poises à 25°C) par rapport à celles des prépolymères des mêmes monomères dépourvus de résidus de catalyseur, compte tenu du poids moléculaire des polypropylèneéthertriols initiaux. Les prépolymères de faible viscosité sont en général préférables dans les réactions ultérieures utilisées pour la préparation de matière plastique et d'élastomère de polyuréthane.

EXEMPLE 3

On charge les matières suivantes dans un autoclave de 3,8 l :

<u>Matières</u>	<u>grammes</u>
catalyseur $Zn_3/\bar{Co}(CN)_6\bar{}/_2$.glyme	0,70
oxyde de propylène	300
hexylèneglycol	118

5 On chauffe à 74°C pendant 4 h et 50 min, et la réaction est déclenchée comme indiqué par une chute de pression de 3,7 à 1 bar.

10 On ajoute alors 857 g d'oxyde de propylène sur une période de 2 h. On ajoute ensuite 780 g d'oxyde d'éthylène à 30 % en poids dans du tétrahydrofurane à 90°C sur une période de 13 h. On obtient finalement 1498 g de produit traité ayant un aspect laiteux dense.

15 On sépare une partie du produit en un liquide limpide et une fraction solide par dissolution dans l'hexane et centrifugation. On obtient 89 % de liquide de 11 % de matières solides.

20 Les tentatives de préparation de mousse utiles de polyuréthane à partir d'une autre partie de produit (produit hétérogène) ne donnent pas satisfaction.

25 Cet exemple montre que les essais de terminaison du polyol avec l'oxyde d'éthylène en quantité efficace ne donnent pas satisfaction lorsque des résidus de catalyseur de complexe double de cyanure métallique sont présents.

EXEMPLE 4

30 On traite un polypropylèneétherpolyol contenant un catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc, contenant 200 ppm de Zn, avec KOH et NH_4OH , puis on le fait passer dans une résine échangeuse d'ions. Les résultats de l'analyse montrent que le traitement (A) par KOH élimine plus efficacement le zinc que le traitement (B) par NH_4OH .

<u>Matière</u>	<u>Parties en poids</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
polyol, g	400	400
méthanol, g	800	800
5 eau, g	40	40
solution aqueuse de KOH à 10 %, g	10	--
solution aqueuse de NH ₄ OH à 10 %, g	--	10
température de traitement, °C	80	80
durée du traitement, h	2	2
10	Les mélanges traités circulent alors dans des colonnes (montées en série) contenant chacune 15 g de résine échangeuse de cations et d'anions. Les analyses donnant la concentration du zinc dans chaque portion successive de 300 g de l'effluent final ayant circulé dans les	
15	deux résines (avec 250 g de méthanol comme solvant de lavage) donnent les résultats suivants.	

	<u>Zinc, ppm</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
20	1	0,18 41,0
	2	0,21 43,0
	3	2,0 48,0
	4	8,6 40,0
	5	16,0* 9,7†

* indique que la colonne est saturée de zinc si bien qu'un traitement supplémentaire ne permet pas l'enlèvement d'une plus grande quantité d'ions zinc.

† effet de dilution du lavage.

EXEMPLE 5

On traite un échantillon de 10 000 g de polypropylèneéthertriol (préparé à l'aide de "Voranol" CP-260 constituant un inducteur) contenant un résidu de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc (75 ppm de Zn et 33 ppm de Co), dans un solvant de tétrahydrofurane avec 50 g d'une dispersion de sodium à 40 % dans une huile minérale. Ensuite, on le dilue encore avec 3000 g d'isopropanol et le fait circuler dans 2000 g de résine échangeuse de cations "Amberlyst" A-15 de Rohm and Haas Co. Après entraînement,

on constate que le produit contient 20 ppm de Zn et 12 ppm de Co. Cet exemple indique l'enlèvement des résidus de catalyseur sans addition d'oxyde d'éthylène.

EXEMPLE 6

5 On mélange un polypropylèneéthertriol (préparé à l'aide de "Voranol" CP-260 comme inducteur) contenant des résidus de catalyseur d'hexacyanocobaltate de zinc (100 ppm de Zn et 50 ppm de Co) avec du toluène et KOH solide. On chauffe la suspension à 110°C avec entraînement sous vide
10 du toluène. Ensuite, on fait subir un entraînement pendant 1 h 2/3 supplémentaire à une pression de 40 torrs à 110°C. On ajoute alors de l'oxyde d'éthylène à 93°C et on laisse réagir pendant 2/3 d'heure. Après dilution par du tétrahydrofuranne THF, on fait circuler la solution réactionnelle
15 dans une résine échangeuse de cations. Les quantités de matière chargée et l'analyse du produit après entraînement sont les suivantes :

<u>Matière</u>	<u>Quantité</u>
polyol	5000 g
20 toluène	10000 g
pastilles de KOH	50 g
oxyde d'éthylène	550 g
THF	12000 g
"Amberlyst" A-15	1700 cm ³ (résine humide)
25 <u>Produit</u>	<u>Quantité</u>
hydroxyle primaire, %	52,3
Zn, ppm	4
Co, ppm	1

30 L'exemple indique la réduction importante ou l'enlèvement des résidus de catalyseur et la terminaison importante obtenue sur le polypropylèneéthertriol. Il montre aussi qu'on peut utiliser KOH sous une forme non aqueuse.

EXEMPLE 7

Dans cet exemple, l'enlèvement du catalyseur est effectué comme dans l'exemple précédent, c'est-à-dire l'exemple 6. Au lieu de déterminer les concentrations du zinc et du cobalt, on utilise un essai qualitatif de dé-

termination de la présence du potassium comme indicateur de l'efficacité de l'échange d'ions. Lorsque les échantillons ont subi un échange d'ions efficace, indiqué par un résultat négatif à l'essai au potassium, on peut supposer que le zinc et le cobalt ont aussi été retirés.

On brûle alors le résidu évaporé de 5 g de l'effluent de la colonne d'échange d'ions sur un anneau de fil de platine et on observe la couleur de la flamme à travers un verre bleu afin de déterminer la présence du 10 potassium. Lorsqu'on ne peut pas observer de couleur violette, c'est que la concentration du potassium est inférieure à 1 ppm. Lorsque les concentrations sont plus élevées, on traite à nouveau les solutions à l'aide de résine neuve.

On fait varier l'indice d'hydroxyle, la température de traitement par KOH et la rapidité de l'addition de l'oxyde d'éthylène, comme indiqué dans le tableau IV. Tous les produits sont limpides ou seulement légèrement troubles, indiquant la formation relativement efficace de groupes terminaux, sans tendance à la formation d'un homopolymerie d'oxyde d'éthylène.

TABLEAU IV
 Variation de la terminaison primaire des polypropylèneétherspolyols
 avec indice d'hydroxyle, température de traitement par KOH et vi-
 tesse d'addition d'oxyde d'éthylène

Essai	polyol final OH ≠	Traitement par KOH, temp. °C	Vitesse d'addi- tion d'OE		Hydroxyle primaire polyol final
			AA (1)	BB (1)	
CC (1)	19,8	200	lente	"	41,0
DD (1)	19,0	200	"	"	37,0
EE (2)	17,5	200	"	"	44,0
FF (2)	32,0	200	"	"	47,0
GG (2)	17,0	230	rapide	"	50,0
HH (2)	17,0	230	"	"	50,0
II (2)	29,0	230	"	"	51,6
JJ (2)	29,0	230	"	"	54,5
KK (2)	29,0	230	"	"	51,3
LL (1)	21,5	230	lente	"	67,0
MM	29,0	230	"	"	77,0

Bien que d'autres facteurs puissent entrer en ligne de compte, ces résultats suggèrent que la formation des terminaisons primaires est plus importante sur les polyols à indice d'hydroxyle élevé, lorsqu'un traitement à 5 température plus élevée du polyol par KOH est utilisé, avec de faibles vitesses d'addition d'oxyde d'éthylène.

Les notes (1) et (2) indiquent respectivement l'utilisation d'un diol, l'inducteur étant du dipropylène-glycol, et l'utilisation d'un triol, l'inducteur étant du 10 "Voranol" CP-260.

EXEMPLE 8

On prépare un polypropylèneétherdiol (à l'aide de dipropylèneglycol comme inducteur) avec de l'hexacyanocobaltate de zinc-glyme en solution dans du tétrahydrofuranne 15 comme indiqué dans la suite. Ensuite, on ajoute une dispersion de sodium métallique dans une huile minérale et on laisse réagir à 110°C. On ajoute alors de l'oxyde d'éthylène à cette solution réactionnelle et on laisse réagir à 66°C. Ensuite, après dilution par une grande quantité de 20 tétrahydrofuranne et une petite quantité d'eau, on fait circuler la matière dans une résine échangeuse de cations destinée à éliminer le sodium et les résidus de catalyseur. Enfin, le diol de terminaison subit un entraînement sous vide du tétrahydrofuranne et de l'eau. Le produit est 25 homogène et il a une teneur élevée en groupes hydroxyle primaires et des teneurs fortement réduites en zinc et en cobalt.

Préparation de polypropylèneétherdiol

dipropylèneglycol	200 g
$Zn_3\bar{Co}(\text{CN})_6\bar{ZnCl}_2$.glyme	4 g
tétrahydrofuranne	1500 g
oxyde de propylène	1000 g
température	77°C
durée	1,75 h
35 pression	0,7 bar

	oxyde de propylène	11000 g
	durée d'addition	6,5 g
	température	77°C
	durée supplémentaire de réaction	4 h
5	température	93°C
	analyse du polyol	
	teneur en OH	0,265 meq/g
	Zn	89 ppm
	Co	38 ppm
10	<u>Réaction du polyol avec une dispersion de sodium</u>	
	dispersion de sodium métallique à 40 %	20 g
	(dans une huile minérale)	
	durée	4 h
	température	110°C
15	<u>Terminaison du polyol pour l'oxyde d'éthylène</u>	
	oxyde d'éthylène	1280 g (chargé en une seule fois)
	durée	8 h
	température	66°C
20	<u>Echange d'ions</u>	
	THF	13300 g
	eau	700 g
	résine échangeuse d'ions*	3000 cm ³ de résine humide (colonne 32 x 8 cm) dans la colonne
25	*résine cationique "Amberlyst" de Rohm and Haas	
	<u>Entraînement</u>	
	<u>Analyse du produit final</u>	
	teneur en OH	0,258 meq/g
	teneur en oxyde d'éthylène (lié)	2,8 %
30	groupes hydroxyle primaires terminaux	61,6 %
	Zn	0,5 ppm
	Co	1,0 ppm
	Le produit final est une matière homogène.	
	<u>EXEMPLE 9</u>	
35	On prépare des polypropylèneétherdiols à groupes terminaux substitués (par mise en oeuvre de dipropylène-glycol constituant un inducteur), comme décrit dans l'exemple	

8, pour deux poids moléculaires différents. On charge initialement une plus grande quantité d'oxyde d'éthylène et on laisse des durées plus grandes pour la réaction. Dans un cas particulier, les groupes terminaux sont totalement substitués comme déterminé par analyse par résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus figurent dans le tableau V.

TABLEAU V

10	Teneur finale en hydroxyle, Essai	Oxyde d'éthylène		Teneur finale en hydroxyle primaire, %
		% de diol chargé	% du produit	
	AAA	0,481	13,0	9,5
	BBB	0,260	16,7	13,0

15 Note : la résine neuve "Amberlyst" A-15 a une concentration d'ions hydrogène d'environ 4,9 meq/g et une dimension particulière telle que 93,3 % sont compris entre environ 0,42 et 1,19 mm et on considère qu'il s'agit d'une résine sulfonée de polystyrène réticulée.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de traitement d'un polyol choisi dans le groupe qui comprend le polypropylèneétherdiol, le poly-1,2-butylèneétherpolyol et leurs mélanges, le polyol contenant des résidus de catalyseur de la catégorie des complexes doubles de cyanure métallique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- le traitement par un agent choisi dans le groupe qui comprend le sodium métallique, le potassium métallique, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, en quantité, à une température et pendant une durée suffisantes pour que les résidus de catalyseur soient transformés en une espèce ionique,
- 10 - l'addition d'oxyde d'éthylène audit polyol lorsque celui-ci est mélangé à l'agent de traitement présent, en quantité au moins suffisante à la transformation d'une partie importante au moins et de préférence de la totalité des groupes secondaires du polyol en groupes hydroxyle primaires, et
- 15 - l'élimination de l'espèce ionique et de l'agent de traitement dudit polyol.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination de l'espèce ionique et de l'agent de traitement est assurée par traitement du polyol contenant l'espèce ionique et l'agent de traitement par un acide minéral afin que ladite espèce et l'agent de traitement précipitent, puis par filtration du polyol afin que le précipité formé soit retiré.

3.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination de l'espèce ionique et de l'agent de traitement est assurée par circulation du polyol contenant l'espèce ionique et l'agent de traitement dans une matière cationique d'échange d'ions.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polyol est le polypropylèneétherpolyol, le résidu est celui d'un catalyseur d'un complexe d'hexacyano-cobaltate de zinc et l'agent de traitement est une dispersion de sodium métallique dans une huile minérale.

5.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, après circulation dans la matière cationique d'échange d'ions, le polyol circule en outre dans une matière anionique d'échange d'ions.

5 6.- Produit, caractérisé en ce qu'il est préparé par mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.