



N° 887.514

Classif. Internat. :

C086/C08F/C08L

Mis en lecture le :

04-06-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 13 février 1981 à 10 h. 55**au Service de la Propriété Industrielle ;***ARRÊTE :**

Article 1. — *Il est délivré à Mr Jeffrey P. ROWLANDS
2, Scarsdale Avenue, Littleover, Derby, (Grande-Bretagne)*

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles

*un brevet d'invention pour : Polyols modifiés par des polymères et
utiles dans la fabrication des polyuréthanes*

*qu'il déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées en Grande-Bretagne le 14 février 1980, n° 8005111
et le 1 octobre 1980 n° 8031649 et d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 novembre 1980,
n° 208633*

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.*

Bruxelles, le 27 février 1981.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPÊTEUR



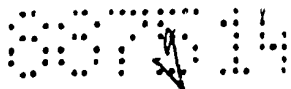
BREVET D'INVENTION

au nom de : JEFFREY PHILIP ROWLANDS

"Polyols modifiés par des polymères et utiles dans la fabrication des polyuréthanes".

Convention Internationale : Priorité de deux demandes de brevets britanniques déposées le 14 février 1980 sous le n° 8005111 et le 1er octobre 1980 sous le n° 8031649 et d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 novembre 1980 sous le n° 208633.

La présente invention concerne des polyols modifiés par des polymères et utiles dans la fabrication des polyuréthanes. On fabrique la mousse de polyuréthane en faisant réagir un polyol avec un polyisocyanate en présence d'un agent gonflant et habituellement également en présence d'un



ou plusieurs autres additifs.

Afin d'obtenir une modification souhaitée des propriétés physiques de la mousse obtenue, il est connu d'utiliser, lors de la réaction de formation des polyuréthanes des polyols modifiés par des polymères préformés (c'est-à-dire des polyols contenant une matière polymère supplémentaire). C'est ainsi que, par exemple, dans le brevet britannique n° 1.501.172, on décrit l'utilisation de dispersions de polyols constituées de produits de polyaddition de polyisocyanates et d'amines primaires, d'amines secondaires, d'hydrazines ou d'hydrazides ; de même, dans le brevet britannique n° 1.482.213, on décrit l'utilisation de polyols dans lesquels est dispersée une matière polymère dérivant de la polymérisation in situ de monomères à insaturation éthylénique, cette matière polymère étant également copolymérisée avec ces polyols.

Un objet de la présente invention est de fournir d'autres polyols modifiés par des polymères, qui peuvent être utiles dans la fabrication des polyuréthanes.

En conséquence, suivant l'invention, on prévoit un procédé de formation d'un polyol modifié par un polymère, dans lequel on polymérise une olamine avec un polyisocyanate organique en présence d'un polyol, cette olamine réagissant au moins principalement de manière polyfonctionnelle avec l'isocyanate.

Suivant le procédé de l'invention, l'olamine (on entend par là un composé organique comportant un ou plusieurs groupes hydroxy (-OH) et également un ou plusieurs groupes amino primaires, secondaires ou tertiaires ($-NH_2$, $=NH$, $\equiv N$)) agit comme réactif polyfonctionnel (comportant deux ou plusieurs atomes d'hydrogène réactifs) et il se forme un produit

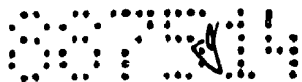
de polyaddition avec le polyisocyanate (on entend par là un composé comportant deux groupes isocyanate ou plus). Lorsque l'olamine est une amine primaire ou secondaire, elle comporte des groupes alcool et amino ayant des atomes d'hydrogène actifs qui peuvent être tous réactifs vis-à-vis de l'isocyanate. Lorsque l'olamine est une amine tertiaire, elle comporte plusieurs groupes alcool dont tous les atomes d'hydrogène actifs peuvent être réactifs vis-à-vis de l'isocyanate. Dans chaque cas, tous les atomes d'hydrogène réactifs ou certains d'entre eux seulement peuvent, en fait, réagir. On pense que la réaction de polyaddition donne lieu à la formation de chaînes droites et/ou ramifiées par combinaison des groupes isocyanates et hydroxy pour former des liaisons uréthane ($-NH-CO-O-$) et par combinaison de groupes isocyanate et amino pour former des liaisons urée ($-NH-CO-NH-$ ou $=N-CO-NH-$) selon le cas approprié. On peut mélanger et/ou combiner chimiquement (par exemple, par copolymérisation) ce produit de polyaddition avec le polyol et il est entendu que l'expression "polyol modifié par un polymère", que l'on utilise dans la présente spécification, englobe à la fois les combinaisons physiques et chimiques, de même que leurs mélanges encore que, le plus souvent, on pense que le procédé de la présente invention aboutit à une combinaison principalement physique. Cette combinaison physique peut être sous forme d'une solution ou d'une dispersion stable du produit de polyaddition dans le polyol suivant les matières de départ utilisées. En particulier, le choix de l'olamine et éventuellement également du polyol peut déterminer l'état physique du polyol modifié par un polymère.

Selon une caractéristique de loin préférée, dans le procédé de l'invention, on mélange l'olamine et l'isocyanate dans un rapport molaire d'environ 1/0,5 à 1/1,5 en présence d'un polyéther-polyol ayant un poids moléculaire se situant

dans l'intervalle allant de 200 à 10.000 (en particulier, de 2.800 à 7.000), tandis que l'olamine et le polyisocyanate ayant réagi représentent ensemble une quantité de 1 à 35%, calculés sur le poids du polyol.

Comme olamine suivant la présente invention, on peut utiliser n'importe quelle alcanolamine appropriée ou n'importe quelle combinaison appropriée d'alcanolamines, y compris, mais sans aucune restriction, des alcanolamines primaires, secondaires et tertiaires telles que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la N-méthyléthanolamine, la N-éthyléthanolamine, la N-butyléthanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, la N-éthyl-diéthanolamine, la N-butyl-diéthanolamine, la monoisopropanolamine, la diisopropanolamine, la triisopropanolamine, la N-méthylisopropanolamine, la N-éthylisopropanolamine, la N-propylisopropanolamine. Telle qu'elle est utilisée dans la présente spécification, l'expression "alcanolamine" englobe les alcanolamines substituées et, par exemple, on peut également utiliser des alcanolamines primaires et secondaires substituées par un atome d'halogène sur l'atome d'azote, ou encore des alcanolamines secondaires ou tertiaires substituées par un atome d'halogène sur le groupe alkyle (c'est-à-dire que le groupe alcool est remplacé par un atome d'halogène). Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, comme alcanolamine, on utilise la triéthanolamine.

Bien que, comme on peut le constater, suivant le procédé de l'invention, on utilise le plus souvent, comme olamine, une alcanolamine, en particulier, une alcanolamine aliphatique à chaîne ouverte, il est entendu que l'on peut également utiliser d'autres composés d'olamines comportant des groupes hydroxy et amino fixés à des noyaux carbocycliques,



aromatiques ou hétérocycliques ou encore à des combinaisons de ces noyaux l'un avec l'autre et/ou avec des noyaux aliphatiques à chaîne ouverte.

On peut utiliser n'importe quel polyisocyanate organique approprié, notamment les polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques, aromatiques et hétérocycliques qu'il est connu d'employer dans la réaction de formation d'un polyisocyanate/polyol-polyuréthane (voir, par exemple, le brevet britannique n° 1.453.258).

Parmi les polyisocyanates appropriés que l'on peut aisément obtenir dans le commerce, il y a le 2,4-tolylène-diisocyanate et le 2,6-tolylène-diisocyanate, de même que des mélanges de ces isomères (que l'on désigne généralement par l'abréviation "TDI" = tolylène-diisocyanate), les polyphénylpolyméthylène-polyisocyanates du type obtenu par condensation d'aniline avec le formaldéhyde, puis par phosgénation (que l'on désigne généralement par l'abréviation "MDI" brut = méthylène-diisocyanate) et également les polyisocyanates contenant des groupes carbodiimide, des groupes uréthane, des groupes allophanate, des groupes isocyanate, des groupes urée ou des groupes biuret (que l'on appelle généralement "polyisocyanates").

On peut utiliser n'importe quel polyol approprié, y compris les polyéthers-polyols ayant un poids moléculaire se situant dans l'intervalle allant de 200 à 10.000, qu'il est connu d'utiliser dans la réaction de formation d'un polyisocyanate/polyol-polyuréthane comme décrit, par exemple, dans le brevet britannique n° 1.482.213. On peut obtenir ces polyéthers-polyols connus en faisant réagir des oxydes d'alkylène avec des composés contenant des atomes d'hydrogène actifs, le poids moléculaire du produit réactionnel dépendant de la quantité d'oxyde d'alkylène ayant réagi.

Les produits de polyaddition obtenus suivant la présente invention peuvent être modifiés par l'utilisation proportionnelle de N-dialkylalcanolamines, d'amines ou d'isocyanates monofonctionnels. Par exemple, on peut régler le poids moléculaire moyen des produits de polyaddition en incorporant des composés monofonctionnels de ce type en proportions allant jusqu'à 25% molaires, calculés sur le composant "olamine".

Parmi les isocyanates monofonctionnels appropriés, il y a le méthyl-isocyanate, l'éthyl-isocyanate, l'isopropyl-isocyanate, l'isobutyl-isocyanate, l'hexyl-isocyanate, le lauryl-isocyanate, le stéaryl-isocyanate, le cyclohexyl-isocyanate, le phényl-isocyanate, le tolyl-isocyanate, le 4-chlorophényl-isocyanate et le diisopropyl-phényl-isocyanate.

Parmi les amines monofonctionnelles appropriées, il y a les dialkylamines telles que la diméthylamine, la diéthylamine, la dibutylamine et la cyclohexylamine tandis que, parmi les N-dialkylalcanolamines appropriées, il y a la diméthyléthanolamine et la diéthyléthanolamine.

Il est entendu que les groupes alcool/amino de l'olamine utilisée lors de la réaction de polyaddition de la présente invention ne doivent pas nécessairement réagir tous dans tous les cas avec l'isocyanate et, c'est ainsi que, dans certains cas, l'olamine peut réagir de manière monofonctionnelle, faisant ainsi elle-même office d'agent de terminaison de chaîne.

La réaction de polyaddition de la présente invention peut éventuellement être catalysée en introduisant des substances telles que celles habituellement utilisées comme catalyseurs dans la réaction de formation du polyisocyanate/polyol-polyuréthane. C'est ainsi que l'on peut utiliser des composés organométalliques tels que l'octoate stanneux.

et le dilaurate d'étain-dibutyle et/ou des amines telles que la triéthylène-diamine. La quantité du catalyseur utilisé peut être faible par rapport à celle que l'on emploie normalement dans la réaction de formation de polyuréthanes, par exemple, une quantité de l'ordre de 0,02% au lieu de 0,2%, calculé sur le poids total du polyol, encore que l'on puisse également utiliser éventuellement des quantités plus importantes.

Une catalyse peut ne pas être nécessaire lors de la réaction dans laquelle on utilise une alcanolamine primaire ou secondaire, cependant que cette catalyse peut être avantageuse lorsqu'il s'agit d'une alcanolamine tertiaire telle que la triéthanolamine.

On peut régler le poids moléculaire du produit de polyaddition en faisant varier le rapport quantitatif entre l'olamine, d'une part, et le polyisocyanate, d'autre part (et les composants monofonctionnels si ceux-ci sont utilisés). C'est ainsi que, par exemple, bien qu'un rapport molaire de 1/0,5 à 1/1,5 entre l'olamine et le polyisocyanate soit préféré et que des quantités molaires pratiquement équivalentes soient particulièrement préférées, on peut utiliser l'isocyanate en une proportion plus élevée si l'on peut tenir compte, dans la mesure appropriée, de la viscosité plus élevée ou même de la gélification rapide ayant tendance à se produire à des teneurs plus élevées en isocyanate. Dès lors, on peut envisager un rapport supérieur, par exemple, de 1/1,55 ou 1/1,6. A mesure que la quantité d'isocyanate est réduite, le poids moléculaire du produit de polyaddition diminue également avec la viscosité. En règle générale, un rapport molaire de 1/0,8 à 1/1,1 entre l'olamine et le polyisocyanate organique est préféré.

On peut même dépasser sensiblement la limite supérieure du rapport précité de 1/1,6 si l'on introduit un agent de "protection" en vue de limiter la réticulation et, partant, la gélification. Dès lors, bien qu'il puisse être

normalement préférable d'adopter des conditions réactionnelles donnant lieu à une réaction bifonctionnelle de l'olamine avec l'isocyanate, dans certains cas et avec certaines olamines, en particulier, la triéthanolamine, il peut être préférable de provoquer une réaction trifonctionnelle de l'olamine avec l'isocyanate de telle sorte qu'il n'y ait pratiquement aucun groupe hydroxy libre qui pourrait gêner inopportunistement la réaction ultérieure de formation d'un polyuréthane en utilisant le polyol modifié par un polymère. Dans ce dernier cas, il peut être souhaitable d'adopter, entre l'olamine et l'isocyanate, un rapport allant, par exemple, jusqu'à 1/2,1 ou plus et l'on peut ajouter un agent de "protection" (par exemple, la N-diméthyléthanolamine) (par exemple, dans un rapport de 1/1,2 entre l'olamine et l'agent de protection) afin de limiter la réticulation.

Bien que la concentration de l'olamine et de l'isocyanate (et partant, des produits de polyaddition) ayant réagi dans le polyéther-polyol puisse varier dans de larges limites, elle doit se situer généralement entre 1 et 35% en poids, de préférence, entre 3 et 30% en poids. Lorsqu'une concentration spécifique du produit de polyaddition est requise (par exemple, lorsqu'on l'utilise dans la fabrication de mousses de polyuréthanes ayant certaines propriétés optimales, une concentration d'environ 10% en poids peut être requise), cette concentration peut être obtenue directement moyennant un choix judicieux des réactifs pour obtenir la concentration requise ou, en variante, en procédant à une dilution ultérieure d'un produit de polyaddition formé avec une quantité supplémentaire d'un polyéther-polyol selon les conditions appropriées.

En règle générale, on peut mélanger les réactifs à des températures allant de 0°C, ou à des températures supérieures à leurs points de fusion, aussi basses qu'elles puissent être, jusqu'à 150°C. De préférence, on mélange les réactifs à la température ambiante, ou à des températures juste supérieures à leurs points de fusion, aussi basses qu'elles puissent être, jusqu'à 70°C. On peut également mélanger les réactifs à une température inférieure à leurs points de fusion.

La réaction est exothermique et on observe une élévation de température suivant la proportion du produit de polyaddition obtenu, basée sur le poids du polyéther-polyol.

Plus le mélange des réactifs est efficace, plus la granularité des particules de la dispersion (lorsque celle-ci est préparée) est faible et plus la viscosité est réduite. Bien que l'on puisse adopter un simple procédé discontinu par lequel on dissout ou disperse en tout premier lieu un des réactifs choisis parmi l'olamine et le polyisocyanate dans le polyéther-polyol, pour procéder ensuite à l'addition de l'autre réactif dans la zone à agitation maximale, on peut également mélanger les matières en ligne. Dans ce dernier cas, on pompe tous les réactifs à des débits réglés et on peut les mélanger simultanément ou encore on peut mélanger tout d'abord un réactif avec le polyéther-polyol, pour procéder ensuite à l'addition et au mélange de l'autre réactif.

La dispersion dans le polyéther-polyol peut être utilisée soit immédiatement au terme de la réaction, soit après un laps de temps prolongé. Par exemple, le produit de polyaddition dispersé dans un polyéther-polyol peut être dosé à partir d'une unité de mélange en ligne dans laquelle la réaction a lieu, directement dans la tête de mélange d'une

machine de fabrication de polyuréthanes d'un type bien connu. Lorsque la réaction de l'olamine avec le polyisocyanate est relativement lente, on peut alors utiliser un réservoir de maintien intermédiaire entre cette unité de mélange en ligne et la tête de mélange des polyuréthanes afin de laisser s'écouler un laps de temps supplémentaire pour que la réaction complète ait lieu.

Des additifs tels que des activateurs, des stabilisants des agents de réticulation, de l'eau, des agents gonflants, des agents ignifuges et des pâtes de pigments, peuvent être ajoutés au polyol modifié par un polymère suivant la présente invention pendant ou après la réaction.

Le produit de polyaddition de la présente invention peut être utilisé dans la fabrication des mousses de polyuréthanes. Lorsque le produit est sous forme d'une dispersion stable de polyol, c'est-à-dire une dispersion qui ne décanse pas ou qui, du moins, subsiste au cours du mélange avec d'autres ingrédients formateurs de mousse, le produit de polyaddition dispersé est particulièrement efficace comme charge polymère lors de la fabrication d'une mousse hautement élastique pouvant être commodément traitée, ce produit dispersé agissant pour assurer la résistance, tout en brisant en même temps les parois des cellules.

Lorsque le produit est sous forme d'une solution de polyol, celle-ci peut être utilisée pour la formation d'une matière polymère ayant des propriétés différentes de celles obtenues avec des dispersions de polyols.

En règle générale, lorsque le produit de polyaddition est sous forme d'une dispersion stable, celle-ci peut être traitée pour être transformée en mousses de polyuréthanes souples, semi-dures et dures ayant de meilleures propriétés,

par exemple, une meilleure dureté ; de plus, on peut fabriquer des mousses irrétrécissables du type à haute résilience qui sont bien connues dans l'industrie, puisqu'aussi bien le produit de polyaddition dispersé dans le polyol a pour effet d'ouvrir les cellules. En outre, les dispersions sont également appropriées, par exemple, pour la fabrication d'élastomères de recouvrements et de revêtements à base de polyuréthanes.

Lorsque la dispersion doit être utilisée pour la fabrication d'un polyuréthane, dans le procédé de formation du polyuréthane, on utilise habituellement le polyol de la dispersion et, dès lors, les propriétés du polyol de la dispersion en particulier, son indice hydroxyle et sa fonctionnalité, seront choisies de façon connue en fonction du type de polyuréthane à former. Par exemple, pour la préparation d'élastomères, le polyéther-polyol sera, de préférence, principalement linéaire, c'est-à-dire difonctionnel, et il aura un indice hydroxyle se situant dans l'intervalle compris entre 30 et 170. Pour la fabrication de mousses, les polyéthers-polyols sont choisis de façon connue pour obtenir des mousses qui sont flexibles, semi-flexibles ou rigides. C'est ainsi que, pour la fabrication de mousses flexibles, les polyéthers-polyols ont, de préférence, des indices hydroxyle se situant dans l'intervalle allant de 20 à 80 avec deux à quatre groupes hydroxy par molécule, par exemple, le polyol "PBA 1233" de "ICI". On peut éventuellement utiliser des mélanges de polyéthers-polyols.

Des polyisocyanates organiques pouvant être utilisés lors de la fabrication des polyuréthanes ont été décrits dans la technique antérieure et ils peuvent être identiques à ceux décrits ci-dessus pour la réaction avec l'olamine.

Le mélange réactionnel destiné à la formation d'une mousse de polyuréthane peut également contenir d'autres ingrédients classiques suivant le type de polyuréthane à former. C'est ainsi que le mélange réactionnel peut contenir un catalyseur, par exemple, des amines tertiaires et des composés organiques d'étain, des agents de réticulation ou des agents d'allongement de chaîne, par exemple, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'éthylène-glycol, le glycérol, le dipropylène-glycol et la phénylène-diamine, des agents ignifuges, par exemple, des phosphates d'alkyle halogénés, de même que des charges, par exemple, le sulfate de baryum.

Pour la fabrication de mousses, on incorpore des agents gonflants dans le mélange réactionnel. Parmi les agents gonflants appropriés, il y a, par exemple, l'eau qui réagit avec le polyisocyanate en formant de l'anhydride carbonique, de même que les liquides volatils inertes qui s'évaporent sous l'influence de la réaction exothermique ou suite à la détente de pression si l'on adopte un procédé mécanique pour la formation de la mousse. Parmi ces liquides, il y a, par exemple, les hydrocarbures halogénés ayant des points d'ébullition ne dépassant pas 100°C à la pression atmosphérique et, de préférence, des points d'ébullition ne dépassant pas 50°C, en particulier, des hydrocarbures chloro-fluorés tels que le trichlorofluorométhane et le dichlorodifluorométhane, de même que les hydrocarbures chlorés tels que le dichlorométhane. La quantité de l'agent gonflant est choisie de façon connue pour obtenir des mousses de la densité désirée. En règle générale, on peut utiliser une quantité de 0,005 à 0,3 mole de gaz pour 100 g du mélange réactionnel. La densité de la mousse obtenue peut éventuellement être modifiée par surcompression, c'est-à-dire en trans-

formant le mélange réactionnel en mousse dans un moule fermé ayant un volume inférieur à celui qui serait occupé par la mousse formée si on laissait lever librement le mélange réactionnel.

En règle générale, la composition du mélange réactionnel formateur de polyuréthane doit être conçue de telle sorte que le rapport entre les groupes isocyanate et les atomes d'hydrogène actifs se situe pratiquement dans l'intervalle de 0,9/1 à 1,2/1, cependant que l'on peut éventuellement adopter des rapports plus élevés.

Lors de la fabrication d'une mousse de polyuréthane, il est habituellement nécessaire de stabiliser ou de régler les cellules formées par addition d'un stabilisant de mousse ou d'un régulateur de cellules tel que des copolymères en blocs de polysiloxane /oxyde de polyalkylène pouvant contenir des liaisons directes carbone-silicium ou carbone-oxygène-silicium entre les motifs organiques et les motifs de polysiloxane. Lors de la fabrication de mousses de polyuréthanes à "haute résilience", des huiles de diméthyl-silicone ou leurs modifications de faible poids moléculaire sont satisfaisantes (par exemple, le produit "silicone B8616" de "Theodore Goldschmidt AG").

On peut adopter des procédés directs, des procédés à prépolymères ou des procédés à quasi-prépolymères selon le cas approprié pour le type particulier de polyuréthane devant être formé.

Les composants du mélange réactionnel formateur de polyuréthane peuvent être mélangés ensemble de n'importe quelle manière appropriée, par exemple, en adoptant n'importe quel équipement de mélange décrit à cet effet dans la technique antérieure. Certains des composants individuels peuvent éventuellement être préalablement mélangés afin de réduire le nombre de courants constitutifs devant être réunis lors de

l'étape finale de mélange. Il est souvent approprié de prévoir un système à deux courants, l'un comprenant un polyisocyanate ou un prépolymère, tandis que le second comprend tous les autres composants du mélange réactionnel.

L'invention sera illustrée, mais nullement limitée par les exemples ci-après dans lesquels toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids. Sauf indication contraire, on a utilisé des températures ambiantes pour les réactifs.

Les abréviations utilisées dans ces exemples pour les polyéthers ont les significations indiquées ci-après.

Polyéther A :

Polyéther d'oxyde de propylène formé au départ de glycérol et porté, avec 15% d'oxyde d'éthylène, à un indice hydroxyle de 35 et à une teneur en groupes hydroxy primaires d'environ 75%.

Polyéther B :

Polyéther d'oxyde de propylène formé à partir de triméthylol-propane et porté, avec de l'oxyde d'éthylène, à un indice hydroxyle de 34 et à une teneur en groupes hydroxy primaires d'environ 80%.

Polyéther C :

Polyéther d'oxyde de propylène formé à partir de glycérol et porté, avec de l'oxyde d'éthylène, à un indice hydroxyle de 47 et à une teneur en groupes hydroxy primaires inférieure à 5%.

Polyéther D :

Polypropylène-glycol linéaire ayant un indice hydroxyle de 56 et contenant des groupes hydroxy secondaires.

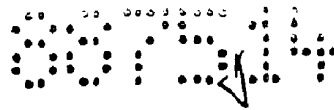
Exemple 1

On mélange 900 g de polyéther A porté à une température de 20°C avec 48,7 g de triéthanolamine également portée à une température de 20°C dans des conditions de mélange à grande vitesse. Au cours d'une période de 5 secondes, on ajoute 51,2 g d'un mélange de 80% de 2,4-tolylène-diisocyanate et de 20% de 2,6-tolylène-diisocyanate. Ensuite, on ajoute 0,3 g de dilaurate d'étain-dibutyle comme catalyseur, puis il se produit une réaction rapide et la température du mélange s'élève de 20°C à 37°C au cours d'une période de 3 minutes à compter à partir du moment où l'addition du catalyseur est achevée.

Après refroidissement, la dispersion stable ainsi obtenue et ayant une teneur en solides de 10% a une viscosité de 1.600 centipoises à 25°C.

On dépose 300 g du produit ci-dessus dans un becher, puis on ajoute 7,8 g d'eau, 3 g de diéthanolamine, 0,21 g d'éther bis(2-diméthyl-aminoéthylque) et 1,5 g de "Silicone B8616" de "Goldschmidt" et on agite en réglant la température à 22°C. Ensuite, on ajoute 0,75 g de dilaurate d'étain-dibutyle et on agite pendant 10 secondes, puis on ajoute 117 g d'un mélange de 80% de 2,4-tolylène-diisocyanate et de 20% de 2,6-tolylène-diisocyanate. Après une période complémentaire de 5 secondes, on verse le mélange dans une boîte et on entame l'expansion. Après une période supplémentaire de 105 secondes commençant à partir de la fin du mélange, on obtient une mousse irrétrécissable à "haute résilience" ayant les propriétés suivantes :

Densité kg/m ³	34
CLD g/cm ² (1)	28
Résilience (%) (2)	63



- (1) Résistance à une compression avec une déviation de 40%.
- (2) Rebondissement d'une balle (%).

Exemple 2

Dans un becher, on dépose 920 g du polyéther A porté à une température de 20°C puis, tout en agitant mécaniquement à la température ambiante, on ajoute 32,1 g de diéthanolamine portée à une température de 30°C. Au cours d'une période de 30 secondes, dans le tourbillon du mélange agité, on ajoute 47,9 g d'un mélange constitué de 80% de 2,4-tolylène-diisocyanate et de 20% de 2,6-tolylène-diisocyanate. Il se forme une dispersion blanche et stable, tandis que, dans les 30 secondes qui suivent l'achèvement de l'addition de l'isocyanate, la température s'élève de 20°C à 37°C. Le produit de polyaddition contient l'isocyanate et l'alcanolamine dans le rapport molaire de 0,9 à 1, tandis que le produit final contient 8% du produit de polyaddition dans le polyéther-polyol en ayant une viscosité acceptable à la température ambiante.

On dépose 300 g du produit ci-dessus dans un becher, puis on ajoute 7,8 g d'eau, 3 g de diéthanolamine, 0,21 g d'éther bis(2-diméthyl-aminoéthylrique) et 1,5 g de "Silicone B8616" de "Goldschmidt", puis on agite en réglant la température à 22°C. Ensuite, on ajoute 0,75 g de dilaurate d'étain-dibutyle et on agite pendant 10 secondes, puis on ajoute 117 g d'un mélange constitué de 80% de 2,4-tolylène-diisocyanate et de 20% de 2,6-tolylène-diisocyanate. Après 5 secondes supplémentaires, on verse le mélange dans une boîte et on entame l'expansion. Après une période complémentaire de 105 secondes depuis la fin de l'opération de mélange, on obtient une mousse irrétrécissable à "haute résilience" ayant des propriétés analogues à celles mentionnées à l'exemple 1.

Exemple 3

On forme une mousse conformément au procédé décrit à l'exemple 2, avec cette exception que l'on remplace les 300 g du produit de polyaddition dans le polyéther-polyol par 300 g du polyéther-polyol (polyéther A), tandis que l'on utilise uniquement 100 g de l'isocyanate. L'expansion formant une mousse a lieu comme décrit à l'exemple 2, avec cette exception que la mousse obtenue rétrécit, les propriétés ne pouvant être mesurées.

Exemple 4

On prépare le produit de polyaddition dans le polyéther-polyol en utilisant le polyéther A suivant l'exemple 2 et on le transforme en mousse également conformément à l'exemple 2, avec cette exception que l'on remplace la totalité du dilaurate d'étain-dibutyle par 0,6 g d'octoate stanneux. On obtient une mousse irrétrécissable du type à haute résilience ayant des propriétés analogues à celles mentionnées à l'exemple 1.

Exemple 5

On prépare un produit de polyaddition et on le transforme en mousse conformément à l'exemple 2, avec cette exception que l'on remplace le polyéther A par le polyéther B. La dispersion stable dans le polyéther-polyol a une teneur en solides de 8% et une viscosité acceptable à la température ambiante. La mousse obtenue est irrétrécissable et possède des propriétés analogues à celles mentionnées à l'exemple 1.

Exemple 6

On prépare un produit de polyaddition dans le polyéther A conformément à l'exemple 2, avec cette exception que le rapport molaire entre l'isocyanate et l'alcanolamine est de 1,1 à 1, la teneur totale en solides restant à 8%. Le

produit obtenu a une viscosité élevée de plus de 2.500 centipoises à 25°C, cette viscosité permettant néanmoins l'utilisation du produit obtenu. La transformation en mousse effectuée conformément à l'exemple 2 donne une mousse irrétrécissable à haute résilience.

Exemple 7

On prépare un produit de polyaddition dans le polyéther A conformément à l'exemple 2, avec cette exception que le rapport molaire entre l'isocyanate et l'alcanolamine est de 0,45 à 1 et que la teneur totale en solides est de 8%. La transformation en mousse effectuée conformément à l'exemple 2 donne une mousse rétrécissable. Les propriétés de cette mousse ne peuvent être mesurées.

Exemple 8

On prépare un produit de polyaddition en prenant 920 g du polyéther A porté à une température de 20°C et en mélangeant avec 24,5 g de diéthanolamine à une température de 30°C, puis avec 55,5 g de "MDI" brut tout en agitant vigoureusement. On obtient un produit de polyaddition dans un polyéther-polyol avec une teneur en solides de 8% et une viscosité élevée supérieure à 3.000 centipoises à 25°C, cette viscosité permettant néanmoins d'utiliser le produit.

On transforme ce produit conformément à l'exemple 2 pour obtenir une mousse irrétrécissable du type à haute résilience.

Exemple 9

On prépare une dispersion stable dans le polyéther C à une température de 20°C en prenant 800 g du polyéther C et en ajoutant 80,24 g de diéthanolamine portée à une température de 30°C, puis on agite à grande vitesse avant et pendant l'addition de 119,75 g d'un mélange de 80% de 2,4-tolylène-diiso-

cyanate et de 20% de 2,6-tolylène-diisocyanate, cette addition ayant lieu au cours d'une période d'une minute. On observe une élévation de température de 29°C et, après refroidissement, le produit a une viscosité acceptable à la température ambiante et une teneur en solides de 20%.

Exemple 10

On prépare une dispersion stable conformément à l'exemple 9, avec cette exception que l'on remplace le polyéther C par le polyéther D. Le composé de polyaddition obtenu dans le polyéther D a une teneur en solides de 20% et une viscosité acceptable à la température ambiante.

Les dispersions stables obtenues conformément aux exemples 1, 2, 5-10 ci-dessus sont d'une nature non ionique. En d'autres mots, les dispersions contiennent des substances polymères covalentes exemptes de groupes ioniques. De plus, on n'utilise pratiquement pas d'eau ni un autre milieu ionique lors de la préparation des dispersions (ces dispersions ne contiennent pas non plus de l'eau ni un autre milieu ionique). A cet égard, la présence de traces d'eau telles que celles ayant tendance à apparaître dans des polyols disponibles dans le commerce et d'autres matières de départ, peut être acceptable encore que, en règle générale, la présence d'eau soit inopportune et doit être maintenue à une valeur aussi faible que possible. De préférence, la teneur en eau ne doit pas dépasser 1% en poids et, mieux encore, cette teneur est très nettement inférieure à cette valeur (par exemple, en dessous de 0,1%), bien qu'il soit entendu que, dans certains cas, le procédé de l'invention puisse être effectué à des teneurs en eau supérieures à 1%.

Les polyols utilisés lors de la réalisation du procédé de l'invention peuvent être du type des triols contenant principalement des groupes hydroxy primaires dans la mesure où ces polyols sont utilisés, en particulier, comme matières de départ pour la formation des mousses de polyuréthanes. Toutefois, étant donné que la préparation de polyols modifiés par des polymères conformément au procédé de la présente invention et, en particulier, la préparation de dispersions du type décrit dans les exemples ci-dessus, impliquent la réaction de l'isocyanate entièrement ou principalement avec l'olamine, le polyol agissant entièrement ou principalement comme support n'ayant pas réagi, on comprendra que l'on peut utiliser n'importe quel polyol approprié choisi, en particulier, suivant les conditions requises pour une réaction ultérieure de formation de polyuréthanes dans laquelle doit être utilisé le polyol modifié par un polymère. C'est ainsi que, par exemple, on peut utiliser des polyols qui sont des triols et/ou des diols et qui comportent des groupes hydroxy primaires et/ou secondaires ou n'importe quelle autre structure appropriée.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'un polyol modifié par un polymère, procédé dans lequel une matière de départ est polymérisée avec un polyisocyanate organique en présence d'un polyol, caractérisé en ce que la matière de départ est une olamine, laquelle réagit au moins principalement de manière polyfonctionnelle avec l'isocyanate.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'olamine est une alcanolamine.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on mélange l'alcanolamine et l'isocyanate dans un rapport molaire d'environ 1/0,5 à 1/1,5 en présence d'un polyéther-polyol ayant un poids moléculaire se situant dans l'intervalle compris entre 200 et 10.000, l'alcanolamine et le polyisocyanate ayant réagi représentant, ensemble, 1 à 35%, calculés sur le poids du polyol.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'alcanolamine et l'isocyanate dans un rapport molaire de 1/0,8 à 1/1,1.

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'alcanolamine et l'isocyanate dans un rapport molaire supérieur à 1/1,6 en présence d'un agent de protection de chaîne.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le poids total de l'alcanolamine et du polyisocyanate est supérieur à 10%, calculés sur le poids du polyol tandis que, après polymérisation de l'alcanolamine avec l'isocyanate, on ajoute une quantité supplémentaire de polyol pour diluer le polyol modifié par le polymère.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'alcanolamine est la triéthanolamine.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce qu'on mélange un catalyseur avec l'alcanolamine et le polyisocyanate afin de catalyser la réaction de polymérisation entre eux.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi des composés organo-métalliques et des amines.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce qu'on mélange des additifs avec l'alcanolamine et le polyisocyanate afin de modifier la réaction de polymérisation entre eux.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les additifs modifiant la réaction sont choisis parmi les isocyanates monofonctionnels, les amines monofonctionnelles et les diakylalcanolamines.

12. Polyol modifié par un polymère, caractérisé en ce qu'il est préparé par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13. Polyol modifié par un polymère, ce polyol comprenant un polyol et un produit de polyaddition, caractérisé en ce que le produit de polyaddition résulte de la réaction d'une olamine au moins principalement de manière polyfonctionnelle avec un polyisocyanate organique.

14. Polyol modifié par un polymère suivant l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'une dispersion stable.

15. Procédé de formation d'un polyuréthane, procédé dans lequel on fait réagir un isocyanate avec un polyol, caractérisé en ce que ce polyol est un polyol modifié par un polymère préformé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 14.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que l'isocyanate réagissant avec le polyol est le même que celui utilisé pour former le polyol modifié par un polymère.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisé en ce que la réaction de formation d'un polyuréthane entre l'isocyanate et le polyol est effectuée en présence d'additifs choisis parmi des agents gonflants, des catalyseurs, des stabilisants, des agents de réticulation, des agents ignifuges, des pigments et des charges.

18. Polyuréthane, caractérisé en ce qu'il est formé par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 à 17.

Bruxelles, le 13 février 1981.
P. Pon. JEFFREY PHILIP ROWLANDS.

