

N° 664.036



Classification internationale:

Brevet mis en lecture le:

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

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 17 mai 1965 à 15 h. 50
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE:

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: FARBWERKE HOECHST AKTIEN-GESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, 6230 Frankfurt(M)-Hoechst (Allemagne), repr.par MM.J.Gevers & Cie à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de produits mous-
ses,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées en Allemagne(République Fédérale) les 16 mai et 28 décembre 1964.

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 17 novembre 1965.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

J. HAMELS.

664036

Cas : Fw 4457/b

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

pour :

Procédé de préparation de produits mousses.

au nom de :

Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
vormals Meister Lucius & Brünig

-:-:-:-:-

Priorité de deux demandes de brevet en République Fédérale
allemande, déposées le 16 mai 1964 et le 28 décembre 1964.

Les matériaux cellulaires ou produits "expansés"
ou "mousses" sont principalement utilisés, on le sait,
comme isolants dans l'industrie du bâtiment et la technique
thermique ainsi que pour l'amortissement des vibrations
mécaniques.

5

La Demanderesse a trouvé un procédé de préparation
de mousses qui consiste à soumettre des polyesters, des
polyéthers, des polyols ou des polyamines contenant au
moins deux restes CH acides liés par de l'oxygène ou de
l'azote, à une sorte d'amino-alkylation avec un aldéhyde
et un produit obtenu par réaction d'une polyamine et de
CO₂. Dans le procédé objet de l'invention, 5 à 95 % des
polyesters, polyéthers, polyols ou polyamines contenant
des restes CH acides, ou des mélanges de ces composés,

10

peuvent être remplacés par des copolymères contenant des groupes CH acides.

Des produits de réaction d'amines avec l'anhydride carbonique ont déjà été décrits dans la littérature (voir "The Chemical Structure of Some Diamine Carbamates" J.A.C.S. 73 1829 (1951)).

Le procédé objet de l'invention se distingue des procédés connus pour la préparation de mousses à partir de polyesters, etc., par le fait que le CO_2 servant d'agent moussant ou "porophore" n'est pas obtenu par réaction des isocyanates très réactifs avec l'eau, mais par enlèvement à partir du produit réactionnel de CO_2 décrit ci-dessus.

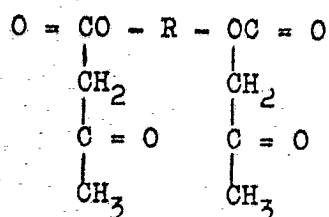
Les isocyanates utilisés dans la préparation de mousses de polyuréthanes sont très sensibles à l'eau. Il est certes possible d'ajouter, au mélange devant engendrer le matériau cellulaire, des quantités d'eau exactement mesurées; mais lorsqu'on fait cela c'est à dessein, afin de provoquer une réaction chimique déterminée telle que la mise en liberté de CO_2 et la formation de ponts d'urée. Cependant, quand le mélange à transformer en mousse entre en contact avec de l'eau venant accidentellement de l'extérieur, par exemple lors de la formation de mousse in situ sur des parois humides, il se produit des réactions secondaires gênantes. En outre, le prélèvement d'humidité par l'isocyanate peut faire obstacle à la prise du mortier ou du béton frais et endommager les éléments de construction.

Par contre, le présent procédé de préparation de mousses n'est pas sensible à l'eau; bien plus, la réaction elle-même en libère. Le mortier ou le béton non durci, couvert de mousse par le procédé objet de l'invention, durcit d'une manière parfaite.

- 3 -
c

Comme composé contenant des restes CH à hydrogène acide, on citera, à titre d'exemple, le produit de réaction du dicétène avec un polyester dérivant de l'acide adipique et du glycol et contenant des groupes OH terminaux. Ce

5 composé répond à la formule suivante :



10 dans laquelle R représente le radical d'un polyester dérivant de l'acide adipique et de l'éthylène-glycol et ayant un poids moléculaire compris entre 400 et 4000 environ.

Dans la réaction conforme à l'invention, on utilise au moins la proportion stoechiométrique d'aldéhyde. Lorsqu'on

15 utilise, par exemple, des amines primaires et/ou des composés à groupes CH acides contenant ^{plus de} deux atomes d'hydrogène actifs, la réaction peut aller plus loin et exiger une proportion multiple d'aldéhyde.

Les propriétés des produits obtenus par le procédé

20 objet de l'invention peuvent, par conséquent, varier dans de larges limites. Lorsque le degré de réaction de l'aldéhyde augmente, le degré de réticulation du produit obtenu augmente aussi.

Comme polyesters on peut utiliser des composés

25 obtenus avec un faible indice d'acide par des procédés connus, par exemple à partir de polyacides, tels que l'acide adipique ou l'acide phtalique, et de polyols, tels que l'éthylène-glycol, le butylène-glycol, le glycérol, l'hexanetriol ou le tri-méthylol-propane.

Comme polyéthers, on peut utiliser des composés obtenus, par exemple, à partir d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de tétrahydrofuranne, par homopolymérisation ou par copolymérisation en longues séquences selon des procédés connus.

Comme polyols on peut utiliser des composés tels que l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butane-diol, le glycérol, l'hexane-triol et des hydrocarbures à poids moléculaire élevé portant des groupes OH.

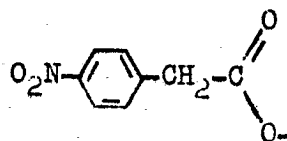
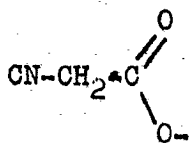
Comme polyamines portant, reliés à l'azote, des restes CH à hydrogène acide, on peut utiliser des composés aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques portant des groupes amino primaires ou secondaires. A titre d'exemple on mentionnera l'éthylène-diamine, la propylène-diamine, la butylène-diamine, la pipérazine, la phénylène-diamine et la benzidine.

Comme produits de réaction d'une amine avec CO_2 on peut utiliser, par exemple, ceux obtenus à partir de diamines ou de polyamines contenant des groupes amino primaires ou secondaires capables de réagir avec CO_2 pour donner les carbamates correspondants, par exemple l'éthylène-diamine, la 1.3-propylène-diamine, la 1.2-propylène-diamine, la 1.4-butylène-diamine, la 1.3-butylène-diamine, la 1.6-hexaméthylène-diamine, la pipérazine, des pipérazines substituées sur leurs carbones et l'éther bis- γ -amino-propylique de l'éthylène-glycol.

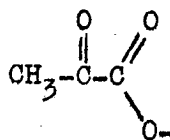
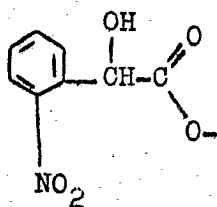
Le formaldéhyde est un aldéhyde tout indiqué pour le présent procédé. On peut toutefois utiliser également des aldéhydes supérieurs tels que l'acétaldéhyde ou le crotonaldéhyde.

Par restes contenant de l'hydrogène acide on entend ici ceux dans lesquels au moins un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone est activé par des groupes électrophiles, comme c'est le cas, par exemple, pour les restes suivants :

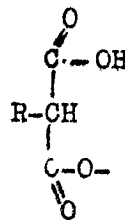
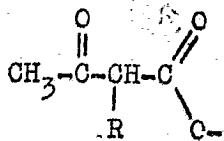
5



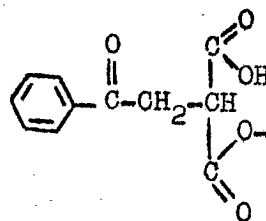
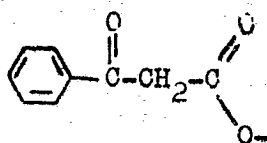
10



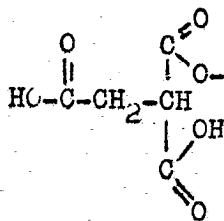
15



20

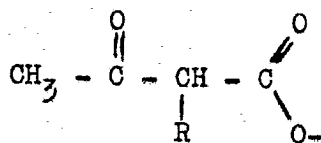


25



On utilise, de préférence, des composés portant le reste de l'acide acétylacétique

30



Ces composés ont, entre autres, l'avantage de pouvoir être obtenus facilement par réaction de composés porteurs des groupes acylables, par exemple OH ou NH, avec le dicétène.

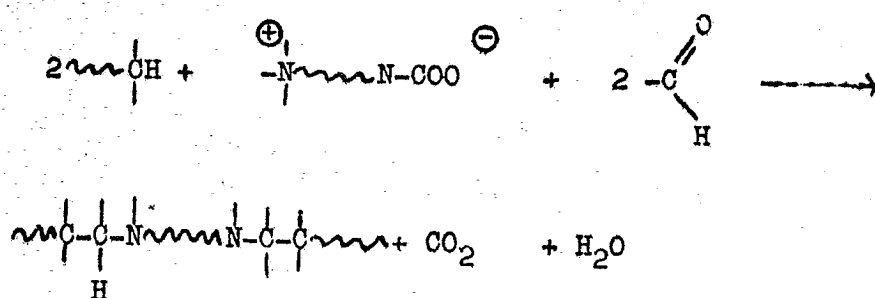
Les restes CH acides ci-dessus peuvent se trouver dans des composés contenant au moins deux groupes susceptibles d'être acylés, par exemple dans des polyols tels que le butane-diol et le pentaérythritol, des polyesters linéaires ou ramifiés contenant des groupes OH terminaux, des polyéthers tels que le polyéthylène-glycol, le polypropylène-glycol et le polytétrahydrofuranne, des polyamines telles que l'hexaméthylène-diamine, des polyéthers ou des polyesters contenant au moins deux groupes amino primaires ou secondaires et des amino-alcools.

Les composés décrits ci-dessus peuvent être obtenus de manière classique.

Pour obtenir des mousses uniformes ayant une densité de pores déterminée, il y a avantage à ajouter de petites quantités de substance surfactive, comme par exemple des polysiloxanes, des copolymères séquencés de polysiloxanes avec des oxydes de polyéthylène, des phénols oxalkylés, des alcools oxalkylés, des acides gras oxalkylés, des sulfates d'alcools gras, des alkyl-sulfonates, des aryl-sulfonates et des produits de condensation séquencés d'oxyde de polyéthylène et d'oxyde de polypropylène.

Il y a avantage à procéder de la manière suivante.

On mélange le composé contenant des groupes CH acides avec le produit de réaction de la polyamine et de l'anhydride carbonique puis on ajoute l'aldéhyde au mélange ainsi obtenu. On utilise les trois composantes en quantités équivalentes. Peu de temps après l'addition de l'aldéhyde, il se produit un dégagement de gaz qui correspond exactement à la vitesse de condensation, comme le montre le schéma suivant :



La vitesse à laquelle la réaction de condensation se déroule n'est pas critique entre certaines limites, car, lorsque la condensation se fait lentement et, ainsi, que l'augmentation de viscosité du mélange est également lente, le dégagement de gaz se produit ainsi uniformément lentement. Lorsque la condensation est rapide, il se produit un dégagement de gaz rapide et, dans ce cas aussi, une formation uniforme de mousse est assurée car la condensation est couplée au dégagement du porophore.

En général, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres agents créateurs de mousse (porophores). De plus, il n'est généralement pas nécessaire d'apporter de la chaleur de l'extérieur car la réaction est déjà suffisamment rapide à la température ambiante. Malgré tout, il peut être avantageux d'utiliser simultanément des solvants à bas point d'ébullition comme agents porophores.

Les solvants à bas point d'ébullition, qui servent de porophores dans le procédé de l'invention, sont de préférence des halogéno-alcanes liquéfiés, par exemple le monofluoro-trichloro-méthane, le dibromo-difluoro-méthane, le 1.1.2-trichloro-1.2.2-trifluoro-éthane, le dichloro-fluoro-méthane, le dichloro-tétrafluoro-éthane, le trifluoro-bromo-éthane, le chlorure de méthylène ou leurs mélanges. On peut également utiliser des hydro-

carbures, comme le pentane ou l'hexane, et des éthers, comme l'éther diéthylique.

5 Comme copolymères on peut utiliser, dans le procédé objet de l'invention, ceux qui sont compatibles et donnent des mélanges homogènes avec les autres composantes contenant des restes CH acides. On utilise avantageusement des copolymères qui présentent une solubilité réciproque avec les composés contenant des restes CH acides décrits ci-dessus. Il est bon d'utiliser des copolymères qui, à la
10 température ambiante, sont encore liquides ou très visqueux.

Comme copolymères de ce genre, on citera, par exemple, des copolymères des monomères les plus variés avec des esters allyliques ou des esters vinyliques d'acides β -céto-carboxyliques, avec d'autres composés dicarboxyliques
15 non saturés polymérisables ou avec des composés non saturés polymérisables portant, sur un atome de carbone, de l'hydrogène activé par des groupes électrophiles tels que le groupe carbonyle ou le groupe nitrile. On mentionnera, en particulier, les esters allyliques ou vinyliques de l'acide acétylacétique ou de ses dérivés et des dérivés insaturés
20 de l'acide malonique, en particulier des copolymères constitués, d'une part, d'acétate de vinyle, d'isobutyrate de vinyle ou de chlorure de vinyle et d'autre part, d'acétyl-acétate d'allyle.

25 On peut, en principe, utiliser aussi des dérivés non saturés d'autres acides comme substances contenant l'hydrogène actif dans le télomère. A titre d'exemple, on citera l'acide cyanacétique, l'acide p-nitrophényl-acétique, l'acide o-nitrophényl- α -hydroxy-acétique, l'acide acéto-
30 phénone-malonique, les acides alkylmaloniques, l'acide

benzylacétique, l'acide pyruvique, les acides α -alkyl-acétyl-acétiques et le 1-carboxy-2,2-dicarboxy-éthane.

Les monomères capables de former, avec les esters allyliques et vinyliques précédents, les copolymères mentionnés ci-dessus sont par exemple des esters vinyliques, comme l'acétate de vinyle, le styrolène, des esters de l'acide acrylique comme l'acrylate de méthyle, des esters de l'acide méthacrylique, comme le méthacrylate de méthyle, l'éthylène et le chlorure de vinyle.

La quantité des composés ci-dessus dans les mélanges dépend des propriétés que l'on désire conférer au produit mousse. On peut, par exemple, remplacer de 5 à 95 % des polyesters, des polyéthers, des polyols ou des polyamines contenant des restes CH à hydrogène acide, par les copolymères décrits ci-dessus.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans toutefois la limiter. Les parties s'entendent en poids.

EXEMPLE 1 :

On agite un mélange de
18,4 parties d'un polyéther ramifié ayant un indice d'hydroxyle de 350 et un indice d'acide inférieur à 1,
14,3 parties d'un polyester ramifié dérivant de l'acide adipique, de l'acide phtalique, de l'acide oléique et du diméthylol-propane et ayant un indice d'hydroxyle de 350 et un indice d'acide inférieur à 1, et
8,2 parties de N.N.N'.N'-tétrakis-(hydroxyéthyl)-éthylène-diamine, composés dans lesquels les groupes OH libres ont été acétylacétylés, avec
13 parties du produit de réaction de la pipérazine avec

5 l'anhydride carbonique. Dans la pâte visqueuse ainsi obtenue, on introduit, tout en agitant, 1,05 partie d'un mélange d'acide gras oxalkylés et de polysiloxane, pour ajuster les pores. Tout en agitant au moyen d'un agitateur rapide on ajoute ensuite 12 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol, puis on introduit le mélange homogène crémeux dans un récipient d'expansion. Au bout de quelques minutes, l'expansion est terminée.

10 On obtient une mousse à pores fins qui peut être démoulée au bout d'un court moment et qui a atteint le degré final de solidification après quelques heures. Son poids par unité de volume est de 30 g/litre.

EXEMPLE 2 :

15 On mélange uniformément, en agitant, 67,8 parties d'un polyester peu ramifié dérivant de l'acide adipique, du diéthylène-glycol et d'un triol, et ayant un indice d'hydroxyle de 60 et un indice d'acide inférieur à 2, et dont les groupes hydroxyles ont été acétylacétylés, avec 20 3,9 parties de carbamate de pipérazine et 0,8 partie de polysiloxane, puis on ajoute rapidement 3,6 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol pour obtenir une pâte crémeuse. On verse le mélange sur une plaque et, au bout 25 de quelques minutes, on obtient une sorte de caoutchouc mousse ayant un poids par unité de volume de 200 g/litre.

EXEMPLE 3 :

30 On mélange soigneusement 36,8 parties d'un polyéther ramifié ayant un indice d'hydroxyle de 350 et un indice d'acide inférieur à 1

28,6 parties d'un polyester ramifié d'acide adipique,
d'acide phtalique, d'acide oléique et de triméthylol-
propane ayant un indice d'hydroxyle de 350 et un
indice d'acide inférieur à 1,

5 16,4 parties de N.N.N'.N'-tétrakis-(hydroxyéthyl)-éthylène-
diamine, les groupes OH de ces composés ayant été
acétylacétylés.

10 Au mélange ainsi obtenu on ajoute 20 parties
de dioxyde de titane finement broyé et 26 parties du pro-
duit de réaction de la pipérazine avec l'anhydride carbo-
nique. Tout en agitant à l'aide d'un agitateur rapide, on
introduit ensuite 24 parties d'une solution à 50 % de
15 formaldéhyde dans du méthanol, contenant 2 parties d'une
des substances surfactives hydro-solubles mentionnées ci-
dessus pour ajuster les pores. On verse le produit homogène
crémeux ainsi obtenu dans un moule d'expansion. Au bout de
quelques minutes l'expansion est terminée. Après séchage
on obtient une mousse rigide ayant un poids par unité
de volume de 75 g/litre.

20 EXEMPLE 4 :

On mélange soigneusement

354 parties du produit de réaction du dicétène avec un
polyéther de triméthylol-propane et d'oxyde de propylène
(indice d'hydroxyle 561),

25 420 parties du produit de réaction du dicétène avec un
polyéther de triméthylol-propane et d'oxyde de propylène
(indice d'hydroxyle 404), et

150 parties d'un copolymère d'acétate de vinyle, d'iso-
butyrate de vinyle et d'acétylacétate d'allyle, la
30 proportion de ce dernier ester étant de 24 %.

Dans la solution homogène limpide ainsi obtenue on introduit successivement, tout en agitant, 12 parties de nonylphénol oxéthylé servant de substance surfactive, 220 parties du produit de réaction de la pipérazine avec
5 l'anhydride carbonique et, enfin, 240 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol.

Après l'introduction du formaldéhyde, le mélange commence aussitôt à mousser. On obtient une mousse semi-rigide à pores ouverts ayant un poids par unité de volume
10 de 35 g/litre.

EXEMPLE 5 :

On mélange soigneusement
200 parties du produit de réaction d'un pentaérythritol propoxylé (indice d'hydroxyle 560) avec le dicétène,
15 160 parties du produit de réaction d'un triméthylol-propane propoxylé (indice d'hydroxyle 404) avec le dicétène et
150 parties d'un copolymère d'acétate de vinyle, d'isobutyrate de vinyle et d'acétylacétate d'allyle, ayant un poids moléculaire moyen de 1680.

20 Au mélange ainsi obtenu on ajoute 4,5 parties d'un mélange d'acides gras oxalkylé et 4,5 parties d'un polysiloxane soluble dans l'eau.

On introduit ensuite, tout en agitant au moyen d'un agitateur rapide, 120 parties d'un produit de réaction
25 de la pipérazine avec l'anhydride carbonique et, enfin, 270 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol.

On introduit le mélange réactionnel dans un moule. On obtient une mousse à pores ouverts qui, après
30 séchage à la température ambiante, a un poids par unité de volume de 30 g/litre.

EXEMPLE 6 :

On mélange intimement

350 parties du produit de réaction d'un pentaérythritol
propoxylé (indice d'hydroxyle 560) avec le dicétène,
5 354 parties du produit de réaction d'un triméthylol-propane
propoxylé (indice d'hydroxyle 561) avec le dicétène,
200 parties d'un copolymère d'éthylène et d'acétylacétate
d'allyle ayant un poids moléculaire de 950, la propor-
tion de l'acétylacétate d'allyle étant de 25 % environ,
10 7 parties d'un mélange d'acides gras oxalkylé et
7 parties d'un polysiloxane soluble dans l'eau.

Dans le mélange ainsi obtenu on introduit, tout
en agitant, 250 parties du produit de réaction de la pipé-
razine avec l'anhydride carbonique. On ajoute ensuite
15 250 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans
du méthanol et, après homogénéisation, on introduit le
mélange réactionnel dans un récipient d'expansion.

On obtient une mousse souple et élastique à
pores ouverts, qui a un poids par unité de volume de
20 60 g/litre.

EXEMPLES 7 à 12 :

On mélange soigneusement les parties indiquées
ci-dessous d'un tétraester acétylacétique à base d'un
pentaérythritol propoxylé (poids moléculaire 800 environ)
25 et d'un copolymère d'isobutyrate de vinyle et d'acétyl-
acétate d'allyle ayant un poids moléculaire moyen de 1200
et une teneur en ester acétylacétique de 40 % environ.
Au mélange ainsi obtenu on ajoute, tout en agitant, 0,2
partie d'un mélange d'acides gras oxalkylé et 0,2 partie
30 d'un polysiloxane soluble dans l'eau. Après avoir ajouté
11 parties de carbamate de pipérazine, on mélange intimement

et rapidement, en agitant, le mélange réactionnel avec 13 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol.

On verse le mélange réactionnel dans un récipient d'expansion. La formation de mousse se produit aussitôt. On obtient dans chaque cas une mousse à pores fins et *uniformés*, qui a la densité indiquée ci-dessous.

Exemple Tétra-ester de l'acide acétyl-acétique Copolymère g/litre

7	19,8	35,5	35
8	17,8	39,0	35
9	15,8	42,6	39
10	11,9	49,7	38
11	9,9	53,2	45
12	7,9	56,8	59

EXEMPLE 13 :

On mélange

50 parties d'un tétra-acétylacétate à base d'un penta-érythritol propoxylé (poids moléculaire 500 environ) et 50 parties d'un copolymère de chlorure de vinyle et d'acétylacétate d'allyle ayant un poids moléculaire moyen de 850, la proportion de l'acétylacétate d'allyle étant de 23 %, avec

0,6 partie d'un copolymère séquencé de polysiloxane et d'oxyde de polyéthylène comme substance surfactive.

Dans le mélange ainsi obtenu on introduit, tout en agitant soigneusement, 17,8 parties de carbamate de pipérazine. On ajoute ensuite 21 parties d'une solution à 50 % de formaldéhyde dans du méthanol et on introduit le mélange réactionnel dans un moule d'expansion.

Au bout de quelques minutes, on peut retirer la mousse du moule. Après séchage, la mousse a un poids par unité de volume de 35 g/litre.

R E S U M E

5 La présente invention comprend notamment :

10 1°) Un procédé de préparation de matériaux cellulaires ou mousses qui consiste à soumettre des polyesters, des polyéthers, des polyols ou des polyamines contenant au moins deux restes CH acides liés par de l'oxygène ou de l'azote, à une réaction du type de l'amino-alkylation avec un aldéhyde et un produit de réaction d'une polyamine et de CO₂.

15 2°) Des modes de réalisation du procédé spécifié sous 1°, comportant les particularités suivantes, prises isolément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a) on utilise, comme aldéhyde, le formaldéhyde ;

b) on utilise simultanément une substance surfactive pour régler la dimension des pores ;

20 c) on remplace de 5 à 95 % des polyesters, des polyéthers, des polyols ou des polyamines contenant des restes CH acides, ou de leurs mélanges, par des copolymères contenant des groupes CH acides ;

25 d) on utilise des copolymères constitués, d'une part, d'acétate de vinyle, d'isobutyrate de vinyle ou de chlorure de vinyle et, d'autre part, d'acétylacétate d'allyle.

30 3°) A titre de produits industriels nouveaux, les mousses formées de produits d'amino(alkylation de polyesters, de polyéthers, de polyols ou de polyamines, contenant des restes CH acides, avec un aldéhyde, de préférence le formaldéhyde, et un produit de réaction d'une polyamine et de CO₂, et leurs applications dans l'industrie.

BRUXELLES, le 14 mai 1965

P. P.^{on} de la société *de la* *Harbwerke Hoechst Aktiengesellschaft*
P. P.^{on} de J. GEVERS & C^o *vormals Heisterly Lucius & Brining*

L. Duf