

ROYAUME DE BELGIQUE



BREVET D'INVENTION

N° 898.701

Classif. Internat.:

C086

Mis en lecture le:

16-05-1984

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NOM MODIFIE, NOT-LE 06/12/88
 W.R. GRACE & CO - CONN.

LE Ministre des Affaires Economiques,

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 janvier 1984 à 15 h 35

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : W.R. GRACE & CO.
 1114 Avenue of the Americas, New York
 New York 10036
 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour Capteurs d'amines aromatiques de haut poids moléculaire et procédé pour les utiliser

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 17 janvier 1983, n° 458.434 au nom de J.L. Guthrie et C.L. Kehr dont elle est l'ayant cause

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 15 février

19 84

PAR DELEGATION SPECIALE

le Directeur

L. WUYTS

898701

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

W.R. GRACE & CO.

p o u r

Capteurs d'amines aromatiques de haut poids moléculaire
et procédé pour les utiliser.

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique n° 458.434
du 17 janvier 1983 en faveur de J.L. GUTHRIE et C.L. KEHR

La présente invention concerne des capteurs d'amines aromatiques à utiliser dans des polyuréthanes hydrophiles. Plus particulièrement, elle se rapporte à des capteurs comprenant des polyols coiffés en bout de chaîne par des polyisocyanates aliphatiques.

Récemment, il a été découvert que les mousses de polyuréthane contiennent des amines aromatiques.

Certains indices récents tendent aussi à démontrer que diverses amines aromatiques peuvent être dangereuses pour la santé. Bien que la formation des amines aromatiques n'ait pas été parfaitement élucidée, il semble que les isocyanates aromatiques et peut-être leurs produits de réaction contenant des liaisons urée et uréthane soient hydrolysés en donnant naissance à des amines aromatiques libres qui peuvent se dégager de la mousse de polyuréthane. D'autre part, les isocyanates aliphatiques, en raison de leur faible vitesse de réaction, n'entrent pas avec succès en compétition avec les isocyanates aromatiques pour les radicaux fonctionnels pendant la réaction de polymérisation. Par conséquent, l'isocyanate aliphatique capteur persiste au delà de la polymérisation et est dès lors susceptible de former des urées d'addition avec les amines aromatiques à mesure que celles-ci se forment. Toutefois, les isocyanates aliphatiques ont pour inconvénient propre que leur tension de vapeur est élevée (intervalle d'ébullition de 200 à 250°C), de sorte qu'ils manquent de persistance et peuvent dégager une odeur désagréable. De plus, cette haute tension de vapeur exige aussi que les isocyanates aliphatiques soient ajoutés en quantité relativement importante pour être présents en quantité suffisante pour la réaction avec l'amine aromatique après les opérations de formation de la mousse et de séchage ou post-vulcanisation.

A la connaissance de la Demanderesse, certains domaines de l'état connu de la technique sont proches de celui de l'invention. Spécifiquement, le brevet anglais n° 1.368.625 décrit la préparation de mousses de polyuréthane au moyen de 1 à 20% en poids d'un polyisocyanate aliphatique conjointement avec les réactifs traditionnels pour la formation de la mousse de polyuréthane. La fonction du polyisocyanate aliphatique se révèle

être la formation d'une peau continue dense pendant le moulage de la mousse de polyuréthane. L'isocyanate aliphatique est mentionné aussi comme contribuant pour beaucoup à la résistance de la mousse à l'égard du jaunissement.

Des mousses de polyuréthane stables à la lumière préparées par réaction d'un polyol, d'un isocyanate aliphatique, d'un isocyanate aromatique, d'un agent porophore et d'un catalyseur sont décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.790.508. L'indice d'isocyanate aliphatique est dans ce cas d'environ 5 à environ 40.

Le brevet anglais n° 1.323.955 décrit aussi des formulations contenant un mélange d'isocyanates aromatiques et aliphatiques, d'eau et d'un catalyseur provoquant la trimérisation de l'isocyanate aromatique. Les mousses résultantes sont décrites comme ayant de bonnes propriétés physiques et de la résistance au feu.

Dans les trois procédés précisés, le diisocyanate aliphatique réagit pour constituer une partie de la mousse pendant la réaction donnant naissance à la mousse.

Un procédé pour capter les amines aromatiques dans les mousses de polyuréthane à l'aide de capteurs choisis parmi les monoisothiocyanates de cyclohexyle et monoisocyanates cycloaliphatiques à empêchement stérique est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.211.847. Toutefois, ces capteurs, en raison de leur tension de vapeur relativement élevée, doivent être utilisés en quantité relativement importante pour être présents après l'expansion et le séchage en quantité encore suffisante pour réagir avec l'amine aromatique.

L'un des buts de l'invention est de procurer

une classe de capteurs pour les amines aromatiques dans les polyuréthanes. Un autre but de l'invention est de procurer une classe de capteurs à basse tension de vapeur pour les amines aromatiques. Un autre but de l'invention est de procurer une classe de capteurs ayant une réactivité atténuée à l'égard de l'eau et compatibles avec le mélange pour la mousse. D'autres buts de l'invention ressortiront de sa description ci-après.

Les amines aromatiques que dégagent les mousses de polyuréthane peuvent être captées par addition de différents capteurs comprenant des polyols coiffés en bout de chaîne par des polyisocyanates aliphatiques. Les capteurs forment des urées d'addition avec les amines aromatiques, lesquels produits d'addition n'exposent à aucun risque pour la santé.

L'invention est basée sur la découverte que les mousses de polyuréthane contiennent des amines aromatiques résiduelles issues, semble-t-il, de l'hydrolyse d'isocyanates aromatiques pendant et après la formation de la mousse et éventuellement issues de l'hydrolyse de la mousse au cours d'une longue conservation. Par exemple, les mousses obtenues tant en un temps qu'avec prépolymère au départ de diisocyanato-toluène se sont révélées contenir l'amine correspondante, savoir le diaminotoluène. Les mousses formées de polyisocyanates aromatiques contiennent également la polyamine correspondante et l'invention est donc de même applicable à ces mousses. Pour faire baisser la quantité d'amine aromatique, un "capteur" est introduit avant la formation de la mousse, ce capteur étant une substance qui subsiste après la réaction donnant naissance à la mousse en vue de réagir ensuite avec les amines aromatiques à mesure qu'elles sont formées.

La Demanderesse a en effet découvert qu'un capteur d'amines aromatiques comprenant des polyols coiffés en bout de chaîne par des polyisocyanates aliphatiques, ajouté à un système de prépolymère pour uréthane hydrophile en quantité stoechiométrique suffisante pour réagir avec les amines aromatiques éventuellement présentes, permet d'obtenir des mousses de polyuréthane dont la teneur en amines aromatiques résiduelles est faible.

Aux fins de l'invention, les polyols coiffés en bout de chaîne par des polyisocyanates aliphatiques précités sont appelés capteurs d'amines aromatiques ou simplement capteurs.

La quantité de capteur d'amines aromatiques ajoutée au système se situe dans l'intervalle de 0,01 à 5 parties en poids, sur base du poids du prépolymère utilisé pour former le polyuréthane. La limite inférieure pour la quantité de capteur d'amines aromatiques n'est pas critique mais est déterminée par le degré d'activité de captage désiré.

Aux fins de l'invention, par "amines aromatiques", on entend les amines formées à partir de l'un quelconque des divers isocyanates aromatiques classiques qui sont utilisés pour former des polyuréthanes, mais par souci de brièveté l'invention est expliquée et illustrée dans le cas du diisocyanatotoluène comme précurseur de la diamine parce que ce composé est le plus abondamment utilisé dans l'industrie. Il est évident que d'autres isocyanates aromatiques commercialisés connus forment des amines aromatiques lorsqu'ils sont utilisés dans la préparation des polyuréthanes, par exemple, mais non limitativement, le PAPI (polyary-polyméthylène polyisocyanate tel que défini dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.683.730), le 4,4',4"-triisocyanatotriphénylméthane, le 1,3,5-tri-

isocyanatobenzène, le 2,4,6-triisocyanatotoluène, le 2,4,4'-triisocyanatodiphényle, le diisocyanatoxylène, le m-diisocyanatobenzène, le 2,4-diisocyanatocumène, le diisocyanatochlorobenzène, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane, le 1,5-diisocyanatonaphtalène, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diisocyanato-biphényle, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-diisocyanatobiphényle, le 2,2',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diisocyanatobiphényle, le 4,4'-méthylène-bis(isocyanatobenzène), le 4,4'-sulfonylbis(isocyanatobenzène), le 4,4'-diisocyanatodio-tolylméthane, l'éther 2,4-diisocyanatodiphénylique etc. Des mélanges comprenant un ou plusieurs des isocyanates aromatiques précités peuvent être utilisés pour former des polyuréthanes expansés ou élastomères si la chose est désirée. Les mousses à faible résidu obtenues conformément à l'invention peuvent être rigides, semi-rigides ou flexibles.

Il est évident pour le spécialiste que tous les isocyanates ne conviennent pas comme capteurs aux fins de l'invention. En d'autres termes, lorsqu'on ajoute, par exemple, un polyol coiffé en bout de chaîne par un isocyanate aliphatique comme capteur à un prépolymère à radicaux isocyanate aromatiques pour former un polyuréthane, il est évident que l'eau réagira dans la mesure du possible tant avec l'isocyanate aromatique qu'avec l'isocyanate aromatique, par exemple le diisocyanatotoluène, pour donner le polyuréthane. Dès lors, il est critique aux fins de l'invention que lorsque le capteur d'amines aromatiques est un polyol coiffé en bout de chaîne par un isocyanate aliphatique, il ait une vitesse de réaction avec l'eau qui est considérablement inférieure à celle de l'isocyanate aromatique. En d'autres termes, l'isocyanate aromatique doit réagir en substance complètement avec l'eau pour donner le polyuréthane avant que l'isocyanate aliphatique

puisse participer à une réaction compétitive. Ainsi, les isocyanates aliphatiques ayant sensiblement la même vitesse de réaction que les isocyanates aromatiques avec un polyol ou avec l'eau ne conviennent pas pour capter les amines aromatiques formées ultérieurement. Pour servir correctement de capteur d'amines aromatiques, le capteur doit avoir une vitesse de réaction avec l'eau qui est inférieure à 10^{-2} fois la vitesse de réaction des isocyanates aromatiques avec l'eau, et de préférence de 10^{-3} à 10^{-7} fois cette vitesse.

D'autres facteurs qui sont importants pour abaisser la concentration en amines aromatiques et optimaliser l'effet des capteurs d'amines aromatiques sont énumérés ci-après. Les mousses de polyuréthane qui sont conservées encore humides tendent à contenir une plus grande concentration d'amines aromatiques que les mêmes mousses conservées après séchage. Dès lors, les capteurs d'amines aromatiques doivent être ajoutés en pourcentages plus importants à ces produits pour arriver à des teneurs résiduelles admissibles en amines aromatiques. De plus, l'utilisation de certains catalyseurs pour la réaction formant la mousse s'est révélée nuisible, c'est-à-dire qu'il est souhaitable que le catalyseur éventuellement utilisé soit un catalyseur "modéré" qui favorise la réaction entre l'isocyanate aromatique et les radicaux hydroxyle du polyol et permet à la réaction formant la mousse de progresser à une allure raisonnable, mais qui n'induit pas de réactions secondaires indésirables consommant le capteur d'amines aromatiques. Lors de l'utilisation des catalyseurs puissants traditionnels, comme les sels d'étain, il convient de diminuer leur quantité.

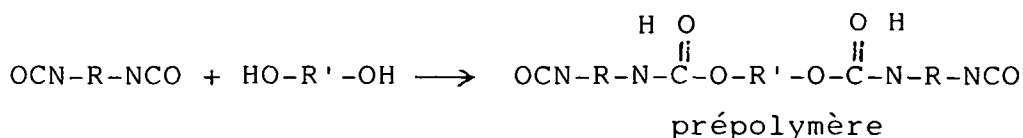
Le système capteur d'amines aromatiques décrit convient, croit-on, pour tous les systèmes pour mousses

de polyuréthane actuellement connus, notamment le procédé en un temps et le procédé avec prépolymère hydrophobe. Dans de tels systèmes, les polyols utilisés sont des polyesters ou des polyéthers hydrophobes qui rendent le capteur plus compatible avec le mélange formant le polyuréthane. De plus, le système convient pour le procédé plus récemment découvert de préparation d'une mousse de polyuréthane hydrophile à partir de prépolymères hydrophiles, comme envisagé plus en détail ci-après.

Les procédés précités pour former le polyuréthane sont connus et ne font pas l'objet particulier de l'invention. Le procédé en un temps (voir, par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.790.508 et le brevet anglais n° 1.368.625) et le procédé avec prépolymère hydrophobe (y compris semiprépolymère) ont été décrits en détail, voir par exemple Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2e édition, volume 12, pages 45-50 et volume 9, pages 853-855. Le procédé pour former des mousses de polyuréthane à partir de prépolymères hydrophiles est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.137.200. En résumé, dans le procédé en un temps, tous les réactifs nécessaires pour former la mousse sont mélangés ensemble en quantité sensiblement stoechiométrique et sont ensuite déversés du mélangeur sur une surface appropriée. Les réactions sont immédiates et progressent à une allure telle que l'expansion commence dans un délai d'environ 10 secondes, l'expansion étant achevée en 1 à 2 minutes. L'achèvement de la polymérisation peut durer quelques jours.

Dans le procédé avec prépolymère hydrophobe, le composant polyhydroxylé est mis à réagir avec suffisamment du polyisocyanate pour donner un prépolymère comprenant des radicaux isocyanate terminaux et un

excès d'isocyanate (R' représente normalement une structure de polyéther contenant moins de 40 moles % d'unités oxyéthylène, mais peut représenter aussi un polyester):



Le mélange contenant le prépolymère est ensuite mis à réagir avec une quantité stoechiométrique d'eau en présence d'un catalyseur pour simultanément faire se dégager le dioxyde de carbone en vue de l'expansion et unir les chaînes les unes aux autres en une matrice réticulée. Ce procédé est d'application très fréquente pour les mousses flexibles.

Dans un "procédé avec semi-prépolymère", qui est devenu plus fréquent pour les mousses rigides, un prépolymère contenant un excès d'isocyanate est mélangé avec un supplément de polymère polyhydroxylé et un agent porophore distinct, par exemple un halogénohydrocarbure. Dans ce cas, le prépolymère peut contenir uniquement quelques pour cent de la résine polyhydroxylée totale.

Une forme de réalisation préférée de l'invention consiste dans l'utilisation de capteurs dans le procédé avec prépolymère pour préparer des mousses de polyuréthane hydrophiles, lequel procédé consiste à faire s'expanser (dans les conditions habituelles) un mélange qui comprend (a) un capteur d'amines aromatiques et (b) un uréthane prépolymère hydrophile contenant des segments de squelette de polyéther coiffés en bout de chaîne par un isocyanate aromatique, le capteur d'amines aromatiques étant présent en quantité inférieure ou égale à environ 5% en poids du prépolymère. De préférence, la quantité de capteur est inférieure ou égale à environ 2% en poids de ce prépolymère. La limite inférieure pour la quan-

tité de capteur n'est pas critique, mais dépend du degré d'activité de captage désiré et aussi de la nature du capteur. En général, une quantité non inférieure à 0,01 % doit être utilisée.

Pour préparer des mousses par le procédé avec prépolymère hydrophile, ce dernier est généralement mélangé avec un agent porophore approprié (par exemple de l'eau) et d'autres additifs (par exemple des ignifuges) suivant l'application envisagée. La quantité d'eau utilisée peut s'échelonner d'environ 6,9 moles à environ 390 moles de H_2O par mole de radicaux NCO inchangés.

Pour déterminer la quantité d'eau ajoutée pour former un polyuréthane dans l'un ou l'autre procédé décrit, la notion de "mole de radicaux NCO" vise les radicaux NCO de l'isocyanate aromatique subsistant après la réaction de la quantité théorique des radicaux NCO de l'isocyanate aromatique nécessaire pour la réaction avec tous les radicaux hydroxyle du polyol.

Le capteur utilisé consiste généralement en segments de squelette de polyéther avec un polyisocyanate aliphatique (par exemple la diisocyanato-isophorone). Des isocyanates aliphatiques appropriés sont, non limitativement, le diisocyanatohexane, le DESMODUR^(R) N qui est un biuret trimère issu de diisocyanatohexane commercialisé par la société Mobay Chemical, le diisocyanatodicyclohexylméthane commercialisé sous le nom de DESMODUR^(R) W, le diisocyanatotriméthylhexane et la diisocyanatolysine. Des polyétherpolyols appropriés sont, par exemple, les éthers polyoxyalcoyléniques comme les produits de réaction de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde de butylène avec un composé contenant deux ou plusieurs atomes d'hydrogène réactifs tels que l'eau, le résorcinol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, l'éthy-

lèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol etc. D'autres exemples de polyéthers sont le polyoxypropylèneglycol, le polyoxyéthylèneglycol, le polyoxybutylèneglycol, le polyoxyéthylène-oxypropylèneglycol, le polyoxyéthylène-oxybutylèneglycol et le polyoxypropylène-oxybutylèneglycol. Pour former les capteurs hydrophiles, les polyols utilisés à cette fin doivent contenir au moins 40 moles % d'unités oxyéthylène dans le squelette, le reste étant formé par des unités oxypropylène, oxybutylène ou oxyalcoylène autres. Dans le capteur résultant, les points de ramification des chaînes sont connectés par des chaînes polyoxyalcoyléniques sensiblement linéaires comprenant au moins 40 moles % d'unités oxyéthylène (à l'exclusion des initiateurs aux points de ramification). De préférence, la teneur en oxyéthylène est d'environ 60 à 75 moles %. Aux teneurs en oxyéthylène de 40 à 60 moles %, il peut être souhaitable d'utiliser un surfactif connu pour favoriser la dispersion du capteur dans l'eau avant la formation de la mousse. Les surfactifs non ioniques comme le PLURONIC F-127 et d'autres analogues sont préférés, mais des surfactifs ioniques ou amphotères et des surfactifs à base de composés contenant du silicium, du phosphore ou du fluor conviennent aussi.

Des capteurs hydrophiles appropriés sont obtenus par réaction d'un polyol contenant du polyoxyéthylène avec deux fois la quantité stoechiométrique d'un polyisocyanate aliphatique. Par exemple, deux moles d'un diisocyanate aliphatique tel que le diisocyanatodicyclohexylméthane ou la diisocyanato-isophorone avec 1 mole de polyoxyéthylèneglycol. Le polyol utilisé doit avoir un poids moléculaire de 300 à 10.000 et de préférence de 500 à 3000. La fonctionnalité en hydroxyle du polyol et la fonctionnalité en isocyanate

correspondante après la réaction en bout de chaîne est de 2 à environ 4.

Des exemples de polyols appropriés (pour la réaction en bout de chaîne avec des polyisocyanates aliphatiques) et utilisés comme capteurs sont: (A) les polyols essentiellement linéaires formés, par exemple, par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'eau, l'éthylèneglycol ou des glycols de poids moléculaire élevé comme initiateurs. Comme envisagé ci-dessus, des mélanges d'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alcoylène conviennent pour former des capteurs hydrophiles, à la condition que le pourcentage molaire d'oxyde d'éthylène soit d'au moins 40%. Lorsque les polyéthers linéaires sont des mélanges de l'oxyde d'éthylène avec, par exemple, de l'oxyde de propylène, le polymère peut être un copolymère statistique ou séquençé et les unités terminales peuvent être des unités oxyéthylène ou oxypropylène. Une seconde classe de polyols (B) comprend ceux ayant une fonctionnalité en hydroxyle de trois et davantage. De tels polyols sont normalement formés par réaction d'oxydes d'alcoylène avec un initiateur polyfonctionnel tel que le triméthylolpropane, le pentaérythritol etc. Pour la formation du polyol B, l'oxyde d'alcoylène utilisé peut être l'oxyde d'éthylène ou un mélange d'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alcoylène tels que décrits ci-dessus. Des exemples d'autres polyols utiles (C) sont des mélanges de polyols polyfonctionnels linéaires et ramifiés tels que mentionnés ci-dessus en A et B ensemble ou bien de A ou B avec un polyol comprenant au moins trois radicaux hydroxyle terminaux, par exemple le triméthylolpropane. Un exemple spécifique de C est un mélange de polyéthylèneglycol (P.M. environ 1000) avec du triméthylolpropane, du triméthyloléthane ou du glycérol). Ce mélange peut être mis à réagir ensuite

avec une quantité stoechiométrique d'un polyisocyanate aliphatique pour donner le capteur utile aux fins de l'invention. En variante, le polyol linéaire (par exemple le polyoxyéthylèneglycol) peut être mis à réagir séparément avec une quantité stoechiométrique d'un isocyanate aliphatique et l'initiateur, par exemple le triméthylolpropane, peut aussi être mis à réagir séparément avec un polyisocyanate aliphatique. Par la suite, les deux composés coiffés en bout de chaîne peuvent être combinés pour former le capteur. Comme déjà indiqué, ces capteurs hydrophiles ont une bonne compatibilité avec les mousses hydrophiles telles que celles décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.137.200. De plus, en raison de leur poids moléculaire supérieur à celui de l'isocyanate lui-même, ils ont une tension de vapeur plus faible et peuvent donc être utilisés en quantités plus faibles pour capter les amines aromatiques.

Le mode opératoire général pour former le capteur consiste à sécher le diol ou le mélange de polyols par agitation à une température de 50 à 70°C sous une pression absolue d'environ 2 à 10 torrs pendant 1 à 2 heures ou jusqu'à ce que la teneur en eau soit tombée à moins d'environ 0,1% en poids. Le polyol séché est alors ajouté en une fois au polyisocyanate et une température de réaction de 50 à 80°C est entretenue jusqu'à achèvement de la réaction. Cette opération exige environ 1 à 10 heures.

En règle générale, les poly(oxyéthylène)diols proches de l'extrémité inférieure de l'intervallé de poids moléculaire indiqué sont préférés vu leur solubilité dans l'eau et la teneur supérieure en isocyanate du capteur. La réactivité plus faible de la fonction isocyanate du capteur à l'égard de l'eau est pour partie due au fait qu'après qu'une fonction iso-

cyanate du diisocyanate a réagi avec le polyol, la réactivité de la fonction isocyanate restante est diminuée. Par exemple, dans le cas du diisocyanatodicyclohexylméthane, la baisse de réactivité avec l'eau est d'environ trois fois.

Il entre dans le cadre de l'invention d'utiliser des triols ou tétrols ou des mélanges de polyols tels que des diols, triols et tétrols, bien que les diols et mélanges de diols et triols soient préférés pour former les capteurs. Le capteur d'amines est habituellement ajouté au prépolymère hydrophile servant à former une mousse. Néanmoins, le capteur d'amines peut être ajouté à l'eau s'il est incorporé juste avant le mélange de l'eau avec le prépolymère coiffé en bout de chaîne par l'isocyanate aromatique.

L'invention est illustrée non limitativement par les exemples suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

On mesure la quantité d'amine aromatique dans la mousse par chromatographie liquide à haute performance comme précisé ci-après.

On introduit un échantillon de 4 g de mousse dans un becher de 250 ml et on y ajoute 70 ml de chlorure de méthylène. On laisse la mousse s'imbiber pendant 5 minutes en l'exprimant de temps à autre. On décante ensuite le chlorure de méthylène en exprimant la mousse pour expulser le chlorure de méthylène aussi complètement que possible. On répète cette extraction et on chauffe le mélange des extraits pour ramener le volume à environ 20 ml. On introduit l'extrait concentré dans une fiole en verre de 25 ml à bouchon à visser. On ajoute 2 ml de HCl 0,1 N. On ferme la fiole et on l'agite pendant 1 minute. On laisse reposer la fiole jusqu'à séparation des phases. On utilise la phase supérieure (aqueuse) pour l'analyse.

On conduit les analyses par chromatographie liquide à haute performance dans une colonne C-18 à inversion de phase. La phase mobile est un mélange de 24% d'acétonitrile et de 76% d'une phase aqueuse comprenant 13,8 g de phosphate de sodium monobasique monohydraté par litre. Le débit est de 4 ml/min. On utilise un détecteur d'absorption dans l'ultra-violet calé sur la longueur d'onde de 254 nm.

On prépare des étalons de diaminotoluène pour l'établissement d'une courbe d'étalonnage en introduisant par pesée 50 mg de cette amine dans un matras jaugé de 100 ml qu'on porte au trait avec du méthanol. On réalise des dilutions en série pour couvrir l'intervalle de concentration utile. On injecte des aliquotes de 25 microlitres des étalons et on reporte les concentrations en diaminotoluène (microgrammes/ml) en fonction des hauteurs du pic du diaminotoluène.

On injecte 25 microlitres de la phase aqueuse provenant de la fiole de 25 ml. On mesure la hauteur du pic du diaminotoluène et on calcule la concentration d'après la courbe d'étalonnage. Le nombre de ppm de diaminotoluène dans la mousse est donné par la relation suivante:

$$\frac{\text{Concentration en diaminotoluène dans la phase aqueuse (,ug/ml) x 2 (ml)}}{\text{poids de mousse (g)}}$$

EXEMPLE 1 -

Préparation d'un prépolymère hydrophile pour polyuréthane expansé

On prépare un prépolymère en mélangeant 2 équivalents molaires de polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire moyen de 1000 (PEG - 1000) avec 0,66 équivalent molaire de triméthylolpropane (TMOP). On sèche le mélange à 100-110°C sous une pression de 5-15 torrs

pour chasser l'eau. On introduit le mélange séché résultant lentement en environ 1 heure dans un récipient contenant 5,70 équivalents molaires de diisocyanatotoluène (TDI) tandis qu'on agite le mélange de diisocyanatotoluène et de polyols. On maintient la température à 60°C. On maintient le mélange ensuite à 60°C sous agitation pendant encore 3 heures. Le mélange de réaction final des polyols coiffés en bout de chaîne par un diisocyanate aromatique présente un déficit de diisocyanatotoluène de 5 moles %.

EXEMPLE 2 -

Préparation d'un capteur hydrophile d'amines aromatiques

On mélange 3 moles de polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire moyen de 1000 commercialisé par la société Union Carbide sous la marque déposée "CARBOWAX^(R) 1000" avec 1 mole de triméthylolpropane et on sèche le mélange à 100-110°C sous une pression de 5-15 torrs pour chasser l'eau. On ajoute le mélange à 9 moles de diisocyanato-isophorone sous agitation, tandis qu'on maintient la température à 70°C. Après 8 heures, les polyols coiffés en bout de chaîne par un diisocyanate aliphatique ainsi obtenus ont une teneur en isocyanate de 2,1 milliéquivalents par g.

EXEMPLE 3 -

On mélange 500 g du prépolymère pour polyuréthane expansé de l'exemple 1 avec 5 g du capteur de l'exemple 2. On ajoute 80 g de ce mélange à 100 ml d'une solution aqueuse à 2% d'un surfactif non ionique à base de polyéther, commercialisé sous la marque déposée "Pluronic L-62" par la société BASF-Wyandotte, dans un mélangeur Waring par agitation pendant 15 secondes. On verse le mélange ensuite dans un gobelet en papier où on le laisse s'expanser. Après 5 minutes, on retire la mousse du gobelet en papier et on la laisse sécher pendant 24 heures à l'air. A l'ana-

298701

lyse, la mousse séchée se révèle contenir moins de 50 parties par milliard de diaminotoluène.

Au cours d'une expérience témoin avec le même prépolymère, mais sans capteur, on obtient une mousse contenant 190 parties par milliard de diaminotoluène.

7

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Composition de capteur d'amines aromatiques, caractérisée en ce qu'elle consiste essentiellement en au moins un polyol coiffé en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique.

2 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le capteur est un mélange de polyols coiffés chacun en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique.

3 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le capteur est un polyoxyéthylèneglycol coiffé en bout de chaîne par la diisocyanato-isophorone.

4 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le capteur est un mélange de polyoxyéthylèneglycol et de triméthylolpropane coiffés chacun en bout de chaîne par la diisocyanato-isophorone.

5 - Mélange pour la préparation de mousses de polyuréthane hydrophiles ayant une teneur réduite en amines aromatiques, caractérisé en ce qu'il consiste en un mélange de:

(a) un prépolymère à fonction uréthane hydrophile comprenant des segments de squelette de polyéther coiffés en bout de chaîne par un isocyanate aromatique;

(b) 0,01 à 5% en poids de (a) d'un capteur d'amines aromatiques qui consiste essentiellement en au moins un polyol coiffé en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique, et

(c) 6,9 à 390 moles d'eau par mole de radicaux NCO réactifs dans le polyisocyanate aromatique.

6 - Mélange suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le capteur est un mélange de polyols coiffés chacun en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique.

7 - Mélange suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le capteur est un polyoxyéthylèneglycol coiffé en bout de chaîne par la diisocyanatoisophorone.

8 - Mélange suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le capteur est un mélange de polyoxyéthylèneglycol et de triméthylolpropane coiffés chacun en bout de chaîne par la diisocyanatoisophorone.

9 - Mousse hydrophile réticulée comprenant un réseau tridimensionnel qui comprend le produit de réaction de

(a) un prépolymère à fonction uréthane hydrophile comprenant des segments de squelette de polyéther coiffés en bout de chaîne par un isocyanate aromatique;

(b) 0,01 à 5% en poids de (a) d'un capteur d'amine aromatique qui consiste essentiellement en au moins un polyol coiffé en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique, et

(c) 6,9 à 390 moles d'eau par mole de radicaux NCO réactifs dans le polyisocyanate aromatique.

10 - Mousse hydrophile suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le capteur d'amines aromatiques est un mélange de polyols coiffé chacun en bout de chaîne par un polyisocyanate aliphatique.

11 - Mousse hydrophile suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le capteur d'amines aromatiques est un polyoxyéthylèneglycol coiffé en bout de chaîne par la diisocyanatoisophorone.

12 - Mousse hydrophile suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le capteur d'amines aromatiques est un mélange de polyoxyéthylèneglycol et de triméthylolpropane coiffés chacun en bout de chaîne par la diisocyanatoisophorone.

Bruxelles, le 17 janvier 1984

P.Pon.de: W.R. GRACE & CO.

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER

