

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

2 536 403

(21) N° d'enregistrement national :

82 19518

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 08 G 18/02.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22 novembre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 25 mai 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : POSTNIKOVA Valentina Alexandrovna, VYTCNOVA Lidia Alexeevna, MAZUROVA Galina Afanasievna, FROLOVA Tamara Georgievna, BLAGONRAVOVA Angelina Arkadievna, YAMSKY Viktor Alexandrovich, RATOV Albert Nikolaevich et UVAROV Anatoly Vasilievich. — SU.

(72) Inventeur(s) : Valentina Alexandrovna Postnikova, Lidia Alexeevna Vytcnova, Galina Afanasievna Mazurova, Tamara Georgievna Frolova, Angelina Arkadievna Blagonravova, Viktor Alexandrovich Yamsky, Albert Nikolaevich Ratov et Anatoly Vasilievich Uvarov.

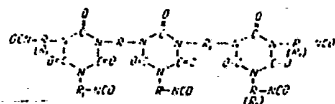
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Lavoix.

(54) Polyisocyanurates arylaliphatiques et leur procédé de préparation.

(57) L'invention concerne des polyisocyanurates nouveaux et leur procédé de préparation.

Ces composés nouveaux sont : des polyisocyanurates arylaliphatiques répondant à la formule générale :



R étant  $-\text{C}_6\text{H}_4=$ ;  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2=$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2=$ ;  
R<sub>1</sub> étant  $(\text{CH}_2)_6=$ .

Ces polyisocyanurates sont préparés par copolymérisation des diisocyanates aromatiques avec des diisocyanates aliphatiques répondant à la formule générale  $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ , R étant un aryle ou un alcoyle pris dans un rapport en moles de (3 à 0,25)/1 à une température de 50 à 120 °C au sein d'un solvant ne contenant pas d'atomes d'hydrogène actif hydrocarbures aromatiques, esters et cétones en présence de catalyseurs : naphthénates d'octanoates de métaux de transition, ou de leurs mélanges avec des acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, étant entendu que l'on introduit le catalyseur à raison de 0,1 à 1,5 % de la masse totale des diisocyanates initiaux

et que pour arrêter la réaction de copolymérisation des diisocyanates on introduit dans la masse réactionnelle un inhibiteur de caractère acide dans un rapport stoechiométrique avec le catalyseur.

Les composés revendiqués nouveaux trouvent des applications à titre de durcisseurs des peintures et des vernis à base de polyuréthane, de qualités améliorées.

FR 2 536 403 - A1

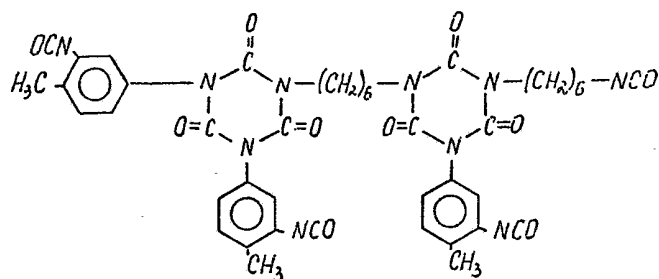
D

L'invention concerne des composés nouveaux : des polyisocyanurates arylaliphatiques et leur procédé de préparation. Lesdits polyisocyanurates sont destinés à être utilisés comme constituants isocyanate dans des systèmes de peintures et de vernis, de préférence dans des compositions de vernis pour la finition des supports souples (cuirs, matières plastiques, papiers, tissus, etc.).

On connaît déjà des polyisocyanurates aromatiques et leurs procédés de préparation mettant en oeuvre en tant que catalyseurs des naphtéates ou des octanoates des métaux de transition (brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 252 942, classe 260-775, 1966 ; brevet de Grande Bretagne 809 809, classe 69 (1)Y, 1959 ; brevet de Grande Bretagne 920 080, classe 2 (3)C, 1963 ; brevet de Grande Bretagne 954 095, classe C3R, 1964 ; certificat d'auteur de l'URSS 410 061, classe C03 G 33/02, 1974).

Les diisocyanates aliphatiques, qui sont moins réactifs, ne sont aptes à la cyclotrimérisation en présence de naphtéates ou d'octanoates de métaux qu'après addition de co-catalyseurs, à titre desquels il est recommandé d'utiliser des esters de l'acide carbamique. On connaît d'autre part des polyisocyanates arylaliphatiques mixtes à cycles isocyanurate, par exemple le co-cyclotrimère de tolylène-2,4 diisocyanate (TDI) et d'hexaméthylène-1,6 diisocyanate (HMDI) qui est un produit de condensation de trois molécules de TDI et de trois molécules de HMDI (Prospectus de la Société Bayer A.G., 01.12.1967).

Une molécule de co-cyclotrimère comporte deux cycles isocyanurate et a la constitution suivante :



La technologie de préparation d'un copolymère de ce genre n'est pas décrite dans la littérature. A titre de catalyseurs de co-cyclopolymérisation des diisocyanates aromatiques et aliphatiques, on ne propose actuellement que des dérivés hautement actifs de phosphines et d'amines tels que les trialkylphosphines, des mélanges de diméthylaminoéthanol et d'ester glycidylique de tétraméthylhexaméthylènediamine (ou de la butylamine) et d'ester phénylglycidylique, les époxypyridines, etc. (brevet français 1 510 342, classe C08G, 1968 ; M.F. Sorokin, L.G. Shodé, L.A. Sinitsa, M.A. Stakhovskaya, I.A. Gavrilova. Compositions de polyuréthannes à deux constituants et revêtements dérivés. Revue "Lakokrassochnye materialy i ikh primeneniye", 1974, N°3, pp. 4-6 ; brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 517 002, classe 260-248, 1971 ; brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 367 934, classe 260-248, 1968 ; brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 645 979, classe 260-77,5NC, 1972).

C'est ainsi que dans un procédé connu (brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 645 979, classe 260-77.5NC, 1972) on effectue la co-cyclotrimérisation des isocyanates en absence de solvant pour un rapport de HMDI/TDI - (0,2 à 5)/1 en portant le mélange réactionnel à la température de 60 °C avec de la tri-n-butylphosphine. En 4,5 h le nombre d'isocyanate est tombé de 48-50 à 36 %. Ensuite on chasse par distillation les monomères qui ne sont pas entrés en réaction (63 % en masse) sous vide à une température de 180-190 °C. Le rendement massique en polymère est de 37 % par rapport à la quantité de monomères chargés. La masse moléculaire du polymère est de 680-1010.

Cependant les procédés connus sont entachés des inconvénients suivants :

1. taux insuffisant de conversion des isocyanates initiaux ;
2. nécessité de chasser par distillation les monomères non entrés en réaction sous vide ;
3. difficultés de contrôle du procédé à cause de la mise en oeuvre en tant que catalyseurs de co-cyclotrimérisation de dérivés de phosphines hautement efficaces en présence desquels la vitesse de polymérisation augmente de plus du dé-

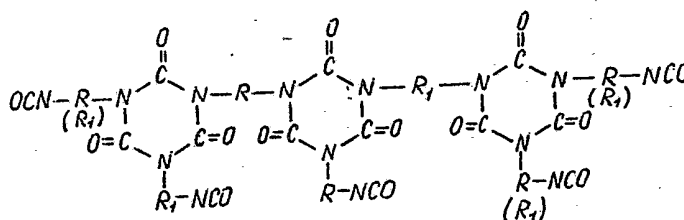
cuple ;

4. possibilité de formation de sous-produits, en particulier d'urétidinediones car les catalyseurs dérivés des phosphines comptent parmi les principaux catalyseurs de dimérisation des isocyanates.

Le but de la présente invention consiste à supprimer ces inconvénients.

On s'est donc proposé d'obtenir des composés nouveaux, tels que les polyisocyanurates arylaliphatiques qui permettent lors de leur utilisation en tant que durcisseurs de vernis à base de polyuréthanes d'obtenir des vernis manifestant des qualités supérieures.

L'invention a ainsi pour objet des composés polyisocyanurates nouveaux répondant à la formule suivante générale :

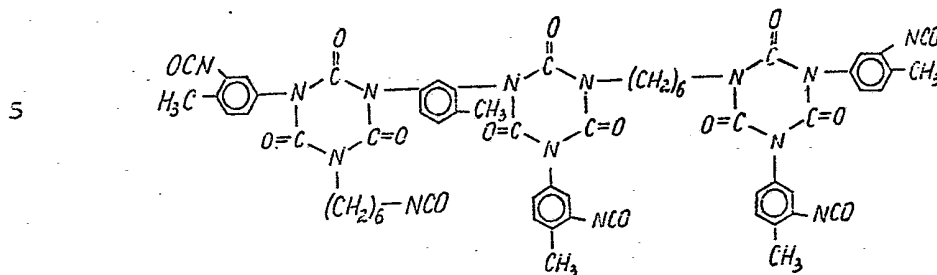


25 R étant  $\text{C}_6\text{H}_4 =$  ;  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2 =$  ;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2 =$  ,

$\text{R}_1$  étant  $-(\text{CH}_2)_6 =$  ;

de masse moléculaire 1100 à 1500.

L'invention vise également un polyisocyanurate arylaliphatique répondant à la formule suivante :



de masse moléculaire 1100 à 1250.

L'invention a encore pour objet un procédé de préparation des composés nouveaux susmentionnés par copolymérisation des diisocyanates aromatiques avec des diisocyanates aliphatiques de formule générale  $\text{OCN-R-NCO}$ , R étant un aryle ou un alcoyle, pris dans un rapport en moles de  $(3 + 0,25)/1$  sous une température de 50 à 120 °C au sein de solvants ne contenant pas d'atomes d'hydrogène actifs : hydrocarbures aromatiques, éthers et cétones, en présence en tant que catalyseur de naph-  
 20 ténates ou d'octanoates des métaux de transition ou de leurs mélanges avec des sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, ledit catalyseur étant introduit à raison de 0,1 à 1,5 % de la masse globale des diisocyanates initiaux ;  
 25 pour arrêter la copolymérisation des diisocyanates après qu'un taux déterminé de conversion a été atteint, on introduit dans la masse réactionnelle un inhibiteur acide dans une proportion stoechiométrique par rapport au catalyseur.

Comme diisocyanates aromatiques il est possible d'utiliser le tolylène-2,4 diisocyanate ou un mélange d'isomères  
 30 de tolylène-2,4-2,6-diisocyanate pris dans un rapport en masses de 80/20, le diphenylméthane-4,4 diisocyanate ou un mélange d'isomères diphenylméthane-2,2, 2,4 et 4,4 diisocyanate dans les rapports de 5/43/52, ou le xylylène diisocyanate.

Comme diisocyanate aliphatique il est préférable d'utiliser l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate.

A titre de solvants il est préférable d'utiliser le benzène, le toluène, le xylène, l'acétate d'éthyle, l'acétate  
5 de butyle, la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone.

Il est recommandé d'utiliser comme catalyseur les octanoates et les naphtéates de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ce, Pb ou leurs mélanges avec les sels de l'acide acétique de Li, Na, K, Ca, Ba, etc. En outre comme inhibiteurs de ca-  
10 ractère acide, on utilise le chlorure de benzoyle ou l'acide hypophosphoreux.

Les avantages du procédé revendiqué de préparation des polyisocyanurates arylaliphatiques sont les suivants :

- augmentation du rendement en copolymère jusqu'à 94-  
15 96 % par suite d'un taux de conversion augmenté des diisocyanates de départ ;
- suppression du stade de séparation par distillation des monomères ;
- simplicité du contrôle et de la conduite du procédé ;
- 20 - possibilité d'obtention d'un produit hautement homogène ;
- suppression de la formation de sous-produits du type des urétidinediones, des carbodiimides, des polymères linéaires, etc., etc.

25 Les polyisocyanurates arylaliphatiques de la structure revendiquée trouvent de larges applications en tant que durcisseurs de vernis à base de polyuréthanes. Ces vernis se distinguent avantageusement par leur caractéristique des peintures et des vernis à base de polyuréthanes d'usages analogues : leur élasticité et leur tenue à l'attrition sont aug-  
30 mentées de près du double, la durée de séchage des revêtements est abaissée jusqu'à 5 à 10 mn à 100 °C et la longévité des systèmes de peintures et vernis est accrue (au-delà de 10 h).

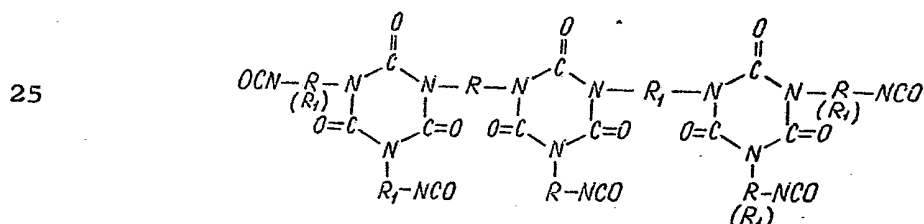
35 Les vernis dérivés de polyuréthane avec mise en oeuvre des polyisocyanurates arylaliphatiques revendiqués peuvent

servir :

- 1) à titre de revêtements sur supports souples : cuir naturel, simili-cuir, tissus, papiers, matières plastiques, vulcanisés (dans la protection des vulcanisés à base de gom-  
 5 les naturelles ils garantissent une bonne adhérence au vulca-  
 nisé et permettent de réduire dans un rapport de 1/1,5 les  
 dégagements de gaz par le vulcanisé sous vide) ;
- 2) pour une finition soignée des bois dans l'industrie  
 du meuble ;
- 10 3) pour la protection des cordes de raquettes de ten-  
 nis ;
- 4) pour le collage des matières plastiques, des céra-  
 miques, du verre, des cuirs, etc.

En outre lesdits polyisocyanurates peuvent être utili-  
 15 sés en tant qu'agents modificateurs d'autres gommes : acryli-  
 ques, époxydes, alkydes ainsi que à titre de constituant poly-  
 isocyanate des vernis à base de polyuréthannes de haute con-  
 centration.

Suivant l'invention on revendique les composés nouveaux:  
 20 polyisocyanurates arylaliphatiques de formule générale sui-  
 vante :



30

R étant  $C_6H_4$  = ;  $CH_2(C_6H_4)_2$  = ;  $C_6H_4(CH_2)_2$  = ;  $R_1$  étant  
 $(CH_2)_6$  =

La masse moléculaire des polyisocyanurates calculée d'après  
 35 les résultats de la spectroscopie de résonance paramagnéti-

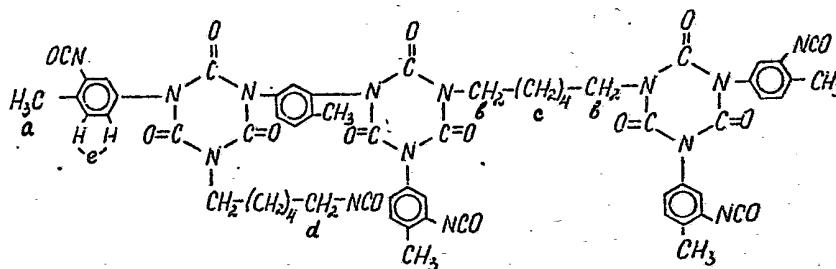
que (R.M.N.) nucléaire des protons et de la chromatographie sur gel est de 1100-1500, le taux de monodispersité est de 92-96 %.

La constitution des polyisocyanurates arylaliphatiques est établie par la spectroscopie de résonance paramagnétique nucléaire des protons à haute résolution.

Les spectres de résonance paramagnétique nucléaire des protons ont été enregistrés sur un radiospectromètre RS-60 (fabrication d'URSS) à fréquence de travail de 60 MHz.

Solvant : tétrachloroéthane ou chloroforme.

Par exemple le polycyanurate arylaliphatique dérivé de tolylène-2,4 diisocyanate et d'hexaméthylène-1,2 diisocyanate répondant à la formule



a les caractéristiques suivantes :

masse moléculaire 1100-1250 ;

analyse spectroscopique sur spectroscope à résonance paramagnétique nucléaire des protons :

glissements chimiques des protons : a 1,3 p.p.m. (3H) ; b =

4,1 p.p.m. (2H) ; c = 1,2 - 1,9 p.p.m. (8H) ; d = 3,3 p.p.m. (2H) et e = 6,8 - 7,5 p.p.m. (3H).

En se fondant sur le spectre de résonance paramagnétique nucléaire des protons, la molécule statistique moyenne du copolymère peut être représentée sous la forme de trois cycles isocyanurate réunis entre eux aussi bien par des molécules de tolylène-2,4 diisocyanate que par des molécules



d'hexaméthylène diisocyanate. Les rapports d/b/c = 1/2,9/7,80 pour une teneur du copolymère en MDDI de 42,5 % et les rapports de d/b/c = 1/3,04/8,1 lorsque la teneur en HMDI du copolymère est de 36,2 %.

- 5 Le procédé de préparation des polyisocyanurates aryl-aliphatiques suivant l'invention est réalisé en milieu de solvants dans un intervalle de températures de 50 à 120 °C en présence, en tant que catalyseur, d'octanoates ou de naphté-  
nates de métaux de transition ou de leurs mélanges avec des  
10 acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Comme monomères de départ pour la préparation des polyisocyanurates arylaliphatiques, on utilise des diisocyanates aromatiques et aliphatiques.

- Comme diisocyanates aromatiques on prend le tolylène-  
15 2,4-diisocyanate ou un mélange de tolylène-2,4 et -2,6, diisocyanate choisis dans un rapport de 80/20, le diphénylméthane-4,4 diisocyanate, ou un mélange d'isomères de diphénylméthane-2,2, - 2,4 , et -4,4 diisocyanate pris dans les rapports suivants en masse 5/43/52, ou bien le xylylènediisocyanate.

- 20 A titre de diisocyanate aliphatique, il est recommandé d'utiliser l'hexaméthylènediisocyanate.

Le rapport initial des isocyanates de départ aromatiques et aliphatiques est de (3 + 0,25)/1.

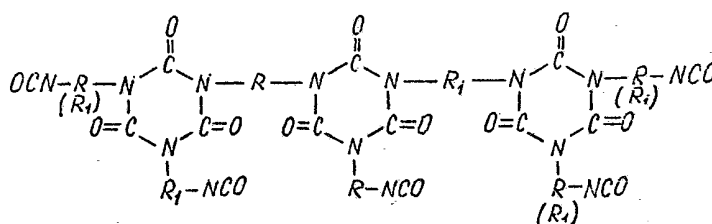
- A titre de solvants il est préférable d'utiliser le  
25 benzène, le toluène, le xylol, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone.

- En tant que catalyseurs, il est particulièrement avantageux d'utiliser des octanoates et des naphté-  
nates des métaux de transition tels que Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ce, Pb,  
30 ou leurs mélanges avec les acétates des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Li, Na, K, Ca, Ba, etc. La concentration globale en catalyseur varie entre 0,1 et 1,5 % de la charge initiale des diisocyanates. Pour la désactivation des centres catalytiques à une étape déterminée de la polymérisation, on  
35 ajoute au système un inhibiteur acide (le chlorure de benzoyle, l'acide hypophosphoreux, etc.) dans un rapport stoechiomé-

trique par rapport au catalyseur.

Les polyisocyanurates arylaliphatiques obtenus suivant le procédé revendiqué sont caractérisés par leur élasticité accrue et peuvent être utilisés de préférence dans la composition des vernis destinés à la finition des supports souples.

La flexibilité accrue est fonction de la constitution chimique nouvelle du polyisocyanurate arylaliphatique qui est exprimée par la formule générale :



R étant  $\text{C}_6\text{H}_4 =$  ;  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2 =$  ;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2 =$  ;

$\text{R}_1$  étant  $(\text{CH}_2)_6 =$  ;

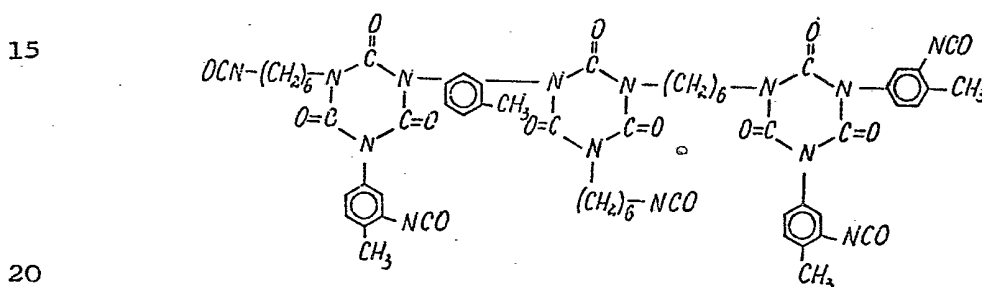
d'une masse moléculaire 1100 à 1500.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de sa réalisation.

Exemple 1.

On place dans un ballon muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, en parties massiques : acétate de butyle, HMDI, et tolylène-2,4 diisocyanate dans les rapports de 50/20/30 respectivement. Le rapport tolylène-2,4 diisocyanate/HMDI - 1,5/1. On brasse le mélange et on porte sa température à 100 °C. Ensuite on place 0,25 partie massique de naphthénate de Co et on effectue la réaction de polymérisation jusqu'à ce que la teneur en groupements isocyanate soit de 8,5 %. Ensuite on refroidit le mélange, on le dilue avec de l'acétate de butyle jusqu'à ce que le résidu sec soit de 50 %, et à la température ambiante on introduit la quantité stoechiométrique par rapport au catalyseur de chlo-

rure de benzoyle (0,24 partie massique). On obtient une masse visqueuse de caractéristiques suivantes : % de NCO 8,0 ; résidu sec 50,0 ; teneur en monomères non entrés dans la réaction 3. Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 1420, 1715-1710, 2280-2270  $\text{cm}^{-1}$ . La masse moléculaire du polyisocyanurate (chromatographie sur gel, gel sephadex LH-20, éluant - dioxanne) est de 1250. Le rapport TDI/HMDI dans le copolymère suivant les données de la résonance magnétique nucléaire des protons est égal à 1,35/1. Conformément aux données de la R.M.N. des protons il est possible de représenter la structure statistique moyenne sous la forme :



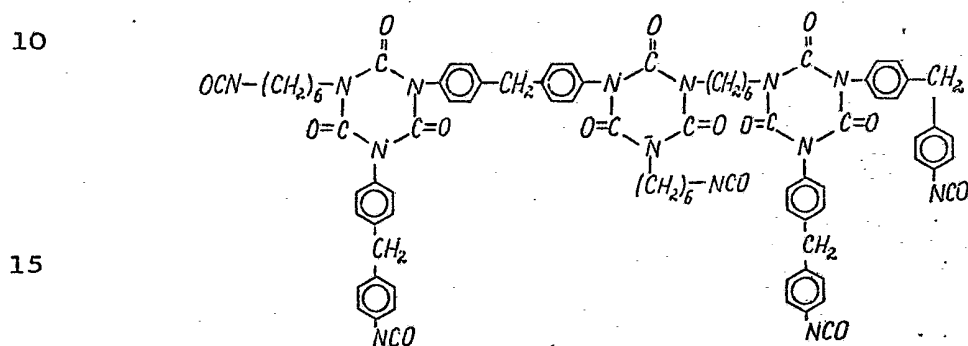
25 Le taux de polydispersité est de 8 %. Le rendement en polymère est de 94 % de la charge initiale en isocyanates.

#### Exemple 2.

On conduit les opérations comme à l'exemple 1, mais à 60 parties massiques de xylène on ajoute 25 parties massiques de diphénylméthane -4,4 diisocyanate (MDI) et 17 parties massiques de HMDI. On porte le mélange à la température de 120 °C et on y introduit 0,6 partie massique de naphtéate de Mn. On poursuit le processus jusqu'à une teneur en groupements NCO de 7,5, ensuite on refroidit le mélange et on inhibe la réaction comme à l'exemple 1. Le polymère obtenu a les caractéristiques suivantes, % : NCO 7,3, résidu sec 40 ; teneur en

35

monomères libres 2,5. Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 1410, 1605, 1715-1710, 2280-2270 et à 2960  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport MDI-4,4/HMDI dans le copolymère d'après la résonance magnétique nucléaire des protons est égal à 1/1,25, la masse moléculaire est de 1300, la constitution de la molécule est représentée comme suit :



20

Le rendement en copolymère est égal à 95 %, calculé par rapport à la charge initiale d'isocyanates, le taux de polydispersité est de 7 %.

Exemple 3.

25 On effectue les opérations comme à l'exemple 1, mais à titre d'isocyanate aromatique on utilise un mélange d'isomères TDI-2,4, -2,6 (rapport massique de 80/2), alors qu'en tant que catalyseur on utilise 0,5 partie massique d'un mélange de naphténate de fer et d'acétate de Li. Après maintien

30 à la température de 80 °C jusqu'à une teneur en groupements isocyanate de 7,8, on filtre la masse réactionnelle à travers un filtre Schott et on inhibe la réaction par de l'acide hypophosphoreux. Le copolymère a les caractéristiques suivantes, % : NCO 7,5 ; teneur en monomères non entrés en réaction 3,

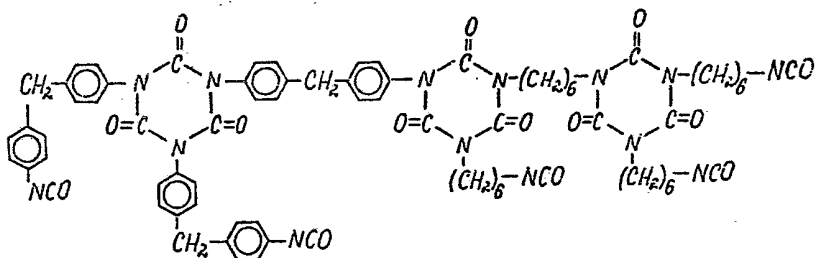
35 résidu 3, résidu sec 50,0. Le rendement en polymère se chiffre à 93 % de la charge initiale en isocyanates. Le taux de poly-

dispersité est de 6,5 %. Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire des protons sont analogues à ceux de l'exemple 1.

#### Exemple 4.

On effectue les opérations d'une manière analogue à celle de l'exemple 2, mais à 56,4 parties massiques d'acétate d'éthyle on ajoute 12,5 parties massiques de MDI-4,4 et 34 parties massiques de HMDI. En tant que catalyseur on utilise 0,12 partie massique d'octanoate de plomb. On conduit les réactions à la température de 60 °C jusqu'à ce que la teneur en groupements isocyanate soit de 8,7 %, ensuite on refroidit le mélange et on inhibe la réaction d'une manière analogue à celle de l'exemple 1.

Le polyisocyanurate a les caractéristiques suivantes, % : NCO 8,1 ; résidu sec 42 ; teneur en monomères libres 4,1. Le spectre infrarouge est analogue à celui de l'exemple 2. Le rapport MDI-4,4/HMDI d'après les données de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire des protons est de 2,4/1,0, la masse moléculaire est égale à 1350. La constitution statistique moyenne du polyisocyanurate peut être représentée sous la forme suivante :



Le rendement en copolymère est de 90 %, le taux de polydispersité est de 8 %.

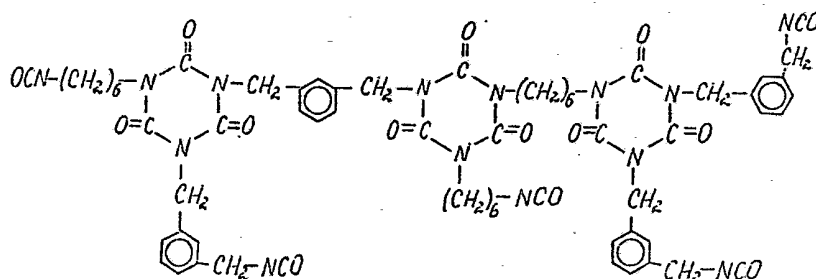
#### Exemple 5.

On conduit les opérations d'une manière analogue à celle de l'exemple 1, mais en tant que diisocyanate aromatique on utilise le xylylènediisocyanate (XDI) et en tant que

catalyseur 0,75 partie massique d'octanoate de zinc. Après avoir abandonné le mélange à la température de 100 °C jusqu'à ce que sa teneur en groupements NCO soit égale à 8,6, on refroidit le contenu du ballon et on procède à l'inhibition par de l'acide hypophosphoreux.

Le produit obtenu a les caractéristiques suivantes, %: NCO 8,5, résidu sec 49,5, teneur en monomères libres 2,5. La masse moléculaire est égale à 1150. Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 1410, 1600, 1710-1690, 2280-2270 et 2960  $\text{cm}^{-1}$ . Les rapports XDI/HMDI dans le copolymère d'après les spectres de résonance magnétique nucléaire des protons est de 1,4/1.

La constitution statistique moyenne du polyisocyanurate peut être représentée sous la forme suivante :



Le rendement en polymère est de 95 %, le taux de polydispersité est de 7 %.

#### Exemple 6.

On conduit les opérations d'une manière analogue à celle de l'exemple 1, mais on charge dans le ballon en parties massiques : toluène HMDI et TDI-2,4 dans les rapports 60/10/30 respectivement. Le rapport tolylène-2,4 diisocyanate/HMDI = 3/1. A titre de catalyseur on utilise 0,04 partie massique d'un mélange de naphtéate de Ni et d'acétate de Na. Après brassage du mélange réactionnel à la température de 105 °C jusqu'à une teneur en groupements NCO de 7,5 % on refroidit

la solution, on la filtre sur un filtre de Schott et on inhibe la réaction par du chlorure de benzoyle.

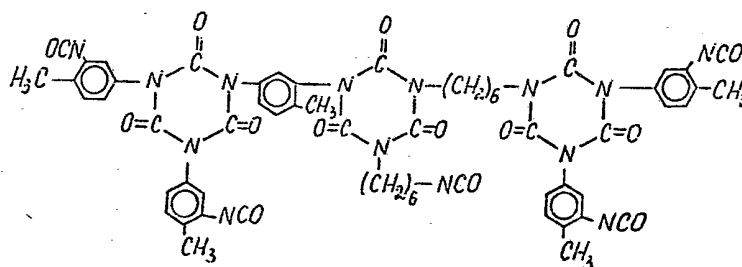
Le copolymère a les caractéristiques suivantes, % :

NCO 7,0 ; résidu sec 40,0, teneur en monomères non entrés en

5 réaction 3, masse moléculaire 1200. Le spectre infrarouge est analogue à celui de l'exemple 1. Les rapports TDI/HMDI dans le copolymère d'après les données des spectres de la résonance magnétique nucléaire des protons est égal à 2,8/1, la molécule statistique moyenne a la formule indiquée ci-dessous :

10

15



20 Le rendement en copolymère est de 94, le taux de polydispersité est de 4,5 %.

Exemple 7.

On conduit les opérations d'une manière analogue à celle de l'exemple 2, mais à titre de diisocyanate aromatique

25 on utilise un mélange d'isomères de MDI - 2,2, -2,4 et -4,4 dans les rapports de 5/43/52 et à titre de catalyseur on utilise l'octanoate de cuivre à raison de 0,8 partie massique.

Après avoir abandonné le mélange à la température de 90 °C jusqu'à une teneur en groupements isocyanate de 8,9 % on re-  
30 froidit la masse réactionnelle et on inhibe la réaction par de l'acide hypophosphoreux.

Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes, % : NCO 8,5 % résidu sec 39 ; teneur en monomères libres 3,5. La masse moléculaire est égale à 1350.

35 Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire des protons sont analogues à ceux de l'exemple 2.

Le rendement en copolymère est de 94 %, le taux de polydispersité est de 8 %.

#### Exemple 8.

On conduit les opérations d'une façon analogue à celle de l'exemple 1 toutefois on place dans le ballon l'acétate de butyle, HMDI et TDI-2,4 en parties massiques dans les rapports de 50/40/10 respectivement. On utilise en tant que catalyseur 0,45 partie massique d'un mélange de naphténate de Co et d'acétate de Ba.

Après brassage à une température de 80 °C jusqu'à ce que la teneur en groupements NCO soit de 7,5, on refroidit le mélange, on le filtre et on inhibe la réaction par du chlorure de benzoyle.

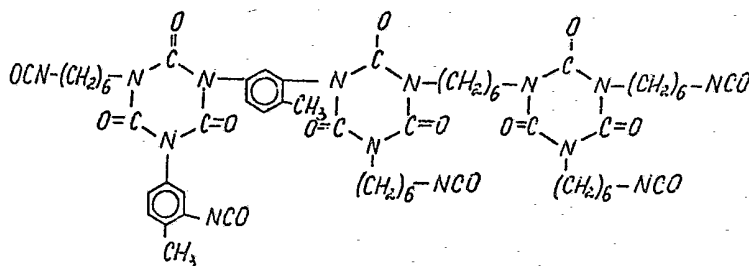
Le copolymère obtenu a les caractéristiques suivantes, % : NCO 7,3 ; résidu sec 51,5 ; teneur en monomère libre 2,1. La masse moléculaire est de 1150.

Les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire des protons sont analogues à ceux de l'exemple 1.

D'après les données de la spectroscopie magnétique nucléaire des protons le rapport des teneurs en TDI-2,4/HMDI du copolymère est de 1/2,5.

La structure statistique moyenne se présente sous la forme :

25



30

Le rendement en copolymère est de 96 %, le taux de polydispersité est de 5 %.

#### Exemple 9.

On conduit les opérations d'une manière analogue à cel-



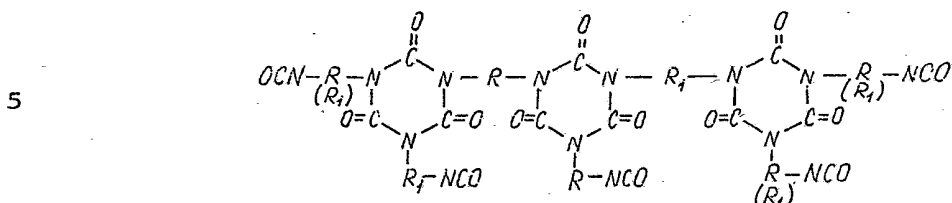
le de l'exemple 5, toutefois on utilise en tant que solvant la cyclohexanone et en tant que catalyseur 0,75 partie massique d'octanoate de Zr. Après avoir abandonné le mélange à la température de 110 °C jusqu'à un nombre d'isocyanate de 8,5, 5 on refroidit le contenu du ballon et on inhibe la réaction au chlorure de benzoyle.

Le copolymère a les caractéristiques suivantes, % : NCO 8,2 ; résidu sec 50 ; teneur en monomère libre 2,5. Sa masse moléculaire est de 1200.

10 Les données de la spectroscopie infrarouge et des spectres de résonance magnétique nucléaire des protons sont analogues à ceux de l'exemple 5. Le rendement en copolymère est égal à 95 % le taux de polydispersité est de 6,0 %.

REVENDICATIONS

1 - Polyisocyanurates arylaliphatiques répondant à la formule générale suivante :



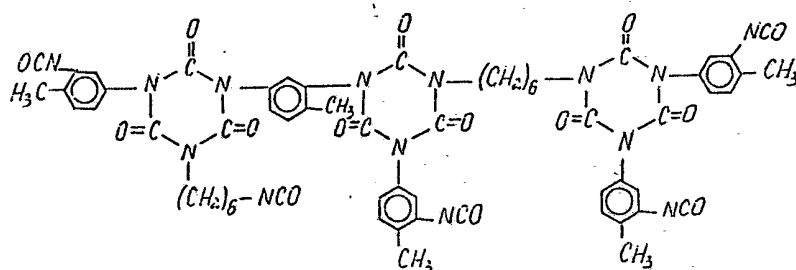
10 R étant  $C_6H_4 =$  ;  $CH_2(C_6H_4)_2 =$  ;  $C_6H_4(CH_2)_2 =$

$R_1$  étant  $(CH_2)_6 =$

de masse moléculaire 1100 à 1500.

2 - Polyisocyanurate arylaliphatique répondant à la formule :

15



25

de masse moléculaire 1100 à 1250.

3 - Procédé de préparation des polyisocyanurates arylaliphatiques suivant les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on effectue la copolymérisation de diisocyanates aromatiques avec des diisocyanates aliphatiques répondant à la formule générale :  $OCN-R-NCO$ , R étant un aryle ou un alcoyle,

30 pris dans un rapport en moles de  $(3 + 0,25)/1$  à une tempéra-

ture de 50 à 120 °C au sein d'un solvant ne contenant pas d'atomes d'hydrogène actif : hydrocarbures aromatiques, éthers et cétones, en présence de catalyseurs tels que naphténates ou octanoates des métaux de transition ou de leurs mélanges  
5 avec des acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, étant entendu que l'on introduit le catalyseur à raison de 0,1 à 1,5 % de la masse totale des diisocyanates initiaux, tandis que pour arrêter le processus de copolymérisation des diisocyanates on introduit dans la masse réactionnelle un  
10 inhibiteur de caractère acide dans un rapport stoechiométrique avec le catalyseur.

4 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'à titre de diisocyanates aromatiques, on utilise le tolylène-2,4 diisocyanate ou un mélange d'isomères de to-  
15 lylène-2,4 et -2,6 diisocyanate dans un rapport de 80/20 ; le diphénylméthane-4,4 diisocyanate ou le mélange d'isomères de diphényl-2,2-, 2,4- et de diphénylméthane-4,4 diisocyanate dans des rapports de 5/43/52 ou le xylylènediisocyanate.

5 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'à titre de diisocyanate aliphatique, on utilise l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate.  
20

6 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'à titre de solvants, on utilise le benzène, le toluène, les xylènes, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle,  
25 la méthyl-éthyl-cétone, la cyclohexanone.

7 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'en tant que catalyseur on utilise des octanoates ou des naphténates de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ce, Pb ou leurs mélanges avec des acétates de métaux alcalins ou alcalino-ter-  
30 reux Li, Na, K, Ca, Ba.

8 - Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'à titre d'inhibiteurs, on utilise le chlorure de benzoyle ou l'acide hypophosphoreux.