

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 901 276**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **07 55104**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 G 18/79** (2006.01), C 08 G 18/16, B 01 J 31/00,
C 07 D 213/72, C 09 D 175/04, C 09 J 175/04

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.05.07.

③① Priorité : 18.05.06 DE 1020060232623.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.11.07 Bulletin 07/47.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BAYER MATERIALSCIENCE AG —
DE.

⑦② Inventeur(s) : KOCHER JURGEN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ UTILISATION DE SULFONAMIDES DANS DES PROCÉDES DE DIMÉRISATION D'ISOCYANATES POUR
PRODUIRE DES REVÊTEMENTS, ET SUBSTRATS AINSI REVÊTUS.

⑤⑦ L'invention concerne l'utilisation de sels de sulfonami-
des comme catalyseurs de dimérisation pour des isocya-
nates aliphatiques comme l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate
(HDI) ainsi qu'un procédé de production d'isocyanates di-
mères au moyen des catalyseurs selon l'invention.

FR 2 901 276 - A1



La présente invention concerne l'utilisation de sels de sulfonamides comme catalyseurs de dimérisation pour des diisocyanates aliphatiques comme l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI) ainsi qu'un procédé de production d'isocyanates dimères au moyen des catalyseurs
5 selon l'invention.

Comme les diisocyanates monomères ne peuvent pas être utilisés en tant que réticulants dans des systèmes de revêtement de type polyuréthane du fait de leur volatilité et de leurs propriétés toxicologiques, on utilise en règle générale les dérivés de plus grande masse moléculaire,
10 par exemple à base d'uretdione, d'isocyanurate, de biuret, d'uréthane ou d'allophanate. Un aperçu concernant ces polyisocyanates et leur mode de préparation est présenté à titre d'exemple dans J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200. Dans le domaine des laques et agents de revêtement solides à la lumière, on utilise habituellement des
15 polyisocyanates à base de diisocyanates aliphatiques et/ou cycloaliphatiques.

L'oligomérisation (habituellement dimérisation, trimérisation) d'isocyanates en uretdiones, isocyanurates ou iminooxadiazinediones est une méthode connue depuis longtemps et bien établie dans la pratique
20 pour modifier des C_1 - C_{30} isocyanates, en règle générale difonctionnels, de faible masse moléculaire. Toutefois, en particulier pour la dimérisation d'isocyanates, il n'existe actuellement que peu de catalyseurs utilisables, ayant une grande activité et une grande sélectivité, qui conviennent également pour une utilisation à l'échelle industrielle.

Un aperçu concernant les procédés de dimérisation de l'état de la technique pertinents du point de vue industriel et les catalyseurs ou systèmes de catalyseurs utilisés dans ceux-ci est présenté dans J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200. Un inconvénient des catalyseurs qui y sont
25 indiqués est leur activité catalytique en partie insuffisante et le manque de sélectivité à l'égard de la formation de dimères, de sorte qu'il existe un besoin de nouveaux systèmes améliorés, en particulier pour l'utilisation industrielle.
30

EP-A 45 995 décrit l'utilisation d'aminophosphines peralkylées particulières comme catalyseurs pour la dimérisation sélective de
35 l'isophoronediiisocyanate (IPDI) (taux de produit de trimérisation < 2 % en masse). Un inconvénient important de ces composés est toutefois leur

sensibilité à l'oxydation en amides phosphoriques ou amides d'acides phosphoriques (par exemple hexaméthylphosphotriamide (HMPT)) qui possèdent un haut potentiel cancérigène, ce qui est prohibitif pour une utilisation industrielle à grande échelle.

5 Le document EP-A 317 744 décrit un procédé de production d'uretdiones (cyclo)aliphatiques linéaires par catalyse avec des 4-dialkylaminopyridines, comme par exemple la 4-diméthylaminopyridine (4-DMAP). Ce procédé fournit lui aussi des IPDI-uretdiones linéaires sensiblement dépourvues de groupes isocyanurates. Toutefois, la 4-DMAP
10 ne convient pas pour la dimérisation de l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI).

 Les anions azolates décrits dans WO 02/92658 présentent une grande activité catalytique, et en particulier les diisocyanates cycloaliphatiques sont convertis en uretdiones dimères avec une grande
15 sélectivité. Cependant, la sélectivité pour la dimérisation de diisocyanates aliphatiques linéaires est également plus faible.

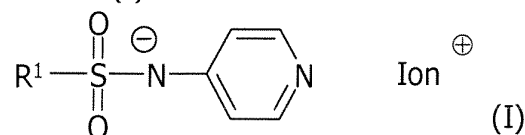
 Par EP-A 1 422 223 ou EP-A 1 533 301 on connaît des phosphines ayant des substituants cycloalkyle ou bicycloalkyle liés à P, qui se caractérisent par une grande sélectivité de dimérisation.

20 DE-A 1 0336 184 décrit des sels de sulfonamides ayant un groupement 4-pyridyle, qui présentent une très grande sélectivité pour la dimérisation, principalement à l'égard des diisocyanates cycloaliphatiques. L'inconvénient de ces produits est que la sélectivité pour les uretdiones de ces produits à l'égard des diisocyanates aliphatiques linéaires comme par
25 exemple l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI) est relativement faible (normalement < 90 %) et que la synthèse des précurseurs de sulfonamide ne se déroule qu'avec de mauvais rendements.

 C'est pourquoi la présente invention a pour but de trouver de nouveaux catalyseurs pour la dimérisation de diisocyanates aliphatiques
30 linéaires qui sont d'accès aisé et qui se caractérisent par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique par une sélectivité améliorée à l'égard de la formation d'uretdiones.

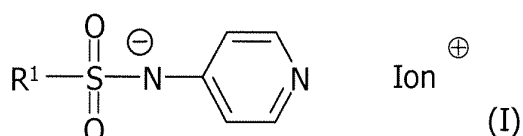
 On a maintenant trouvé que le but cité peut maintenant être atteint en partant de composés selon DE-A 1 0336 184 par une
35 substitution particulière sur le soufre.

Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation de sels de sulfonamides de formule (I)



- 5 où
 R^1 est un groupement alkyle perfluoré et
 $\text{Ion}^{(+)}$ est un cation inorganique ou organique
 dans la formation d'uretdiones d'isocyanates aliphatiques.

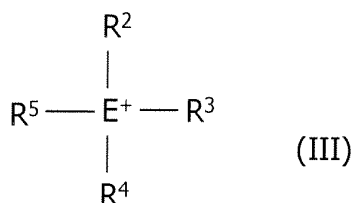
- 10 L'invention concerne également un procédé de dimérisation
 d'isocyanates aliphatiques dans lequel des isocyanates aliphatiques sont
 mis à réagir en présence de sels de sulfonamides de formule (I)



- 15 où
 R^1 est un groupement alkyle perfluoré et
 $\text{Ion}^{(+)}$ est un cation inorganique ou organique.

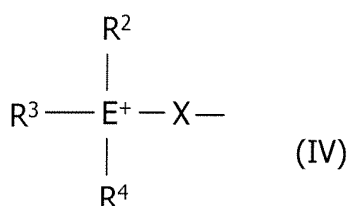
De préférence, dans la formule (I), R^1 est un groupe CF_3 ou un
 groupe C_4F_9 . De manière particulièrement préférée, $\text{R}^1 = -\text{CF}_3$.

- 20 De préférence, dans la formule (I), $\text{Ion}^{(+)}$ est un cation alcalin
 comme Li^+ , Na^+ ou K^+ , un cation alcalino-terreux comme Mg^{2+} et Ca^{2+} ou
 un ion ammonium ou phosphonium de formule générale (III),



- 25 où
 E est l'azote ou le phosphore,

- 5 R^2, R^3, R^4 sont indépendamment les uns des autres l'hydrogène ou des groupements aliphatiques ou cycloaliphatiques éventuellement insaturés et/ou portant des substituants, identiques ou différents, ayant jusqu'à 24 atomes de carbone et éventuellement jusqu'à 3 hétéroatomes du groupe oxygène, soufre et azote et
- R^5 correspond à la définition des groupements R^2, R^3, R^4 ou est un groupement de formule (IV)



10

où

- X est un groupement, C_1 - C_{12} aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique, éventuellement substitué, divalent et
- 15 R^2, R^3, R^4 et E ont les significations citées ci-dessus.

De manière particulièrement préférée, $Ion^{(+)}$ est un cation alcalin ou un cation ammonium ou phosphonium monovalent de formule générale (III) où

- E est l'azote ou le phosphore et
- 20 R^2, R^3, R^4, R^5 sont indépendamment les uns des autres un groupement aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou aromatique ou araliphatique éventuellement substitué ayant jusqu'à 18 atomes de carbone.

- Comme isocyanates aliphatiques, il est possible d'utiliser tous
- 25 les composés de ce type connus de l'homme du métier, et il est sans importance que ceux-ci soient utilisés isolément ou en des mélanges quelconques entre eux. De préférence, ces isocyanates aliphatiques comportent 2 à 4, de manière particulièrement préférée deux ou trois groupes NCO libres.

- 30 Les isocyanates aliphatiques préférés du type cité précédemment sont les isocyanates aliphatiques linéaires. De manière

particulièrement préférée, on utilise dans le procédé selon l'invention l'hexaméthylènediisocyanate comme isocyanate aliphatique.

Typiquement, les sels de sulfonamides de formule (I) sont utilisés dans le procédé selon l'invention en des quantités de 0,001 à 10 % en masse, de préférence de 0,005 à 7 % en masse, de manière particulièrement préférée de 0,01 à 5 % en masse par rapport à la quantité de l'isocyanate utilisé.

De préférence, on utilise exclusivement des sels de sulfonamides de formule (I) pour la catalyse de la dimérisation.

Les sels de sulfonamides peuvent être utilisés à l'état non dissous sous forme de solide ou sous forme d'une solution dans le procédé selon l'invention. Le solvant doit alors être choisi de telle manière qu'il dissolve le catalyseur à l'état dissocié moléculairement ou ioniquement, sans modifier toutefois le ou les anions sulfonamide(s) par des réactions chimiques en ce qui concerne leur composition et/ou leur structure moléculaire. En même temps, le solvant doit être inerte à l'égard des fonctions NCO ou bien il ne doit réagir avec les isocyanates qu'en formant des groupes urée, biuret, uréthane ou allophanate.

Dans la mesure où les sels de sulfonamides sont utilisés sous forme de solution, on utilise de préférence des alcools linéaires ou ramifiés ayant une fonctionnalité OH moyenne ≥ 1 et 1 à 20, de préférence 1 à 10 atomes de C comme le méthanol, l'éthanol, le 1- ou 2-propanol, les butanols isomères, le 2-éthylhexanol, le 2-éthylhexane-1,3-diol, le 1,3- et 1,4-butanediol ou le 1-méthoxy-2-propanol.

L'utilisation sous forme de solution est préférée.

Dans le procédé selon l'invention, il est possible également d'utiliser conjointement des solvants, cependant, de préférence, aucun autre solvant n'est utilisé hormis le solvant du catalyseur éventuellement utilisé.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre à des températures de 60 à 120°C, de préférence à des températures de 70 à 100°C.

Bien entendu, si nécessaire, le procédé peut être mis en œuvre également sous pression ou sous pression réduite.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue. Par procédé continu, on entend par exemple la

production dans un réacteur tubulaire ou au moyen de cascades de récipients, tandis que les procédés discontinus sont par exemple des procédés dans un récipient (procédé par lots) ou dans un ballon.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention,
5 l'oligomérisation de NCO est conduite jusqu'à une conversion de 10-60 mol % par rapport à la quantité totale de groupes NCO présents initialement, la réaction d'oligomérisation est interrompue et l'isocyanate qui n'a pas réagi est séparé par exemple par distillation éventuellement sous pression réduite, de sorte que l'isocyanate oligomérisé est obtenu
10 sous forme de résine.

Pour l'interruption de la réaction d'oligomérisation, toutes les techniques connues en principe par l'homme du métier sont appropriées (J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-190). En font partie l'élimination du catalyseur par exemple par extraction ou filtration
15 éventuellement au moyen d'un matériau support à action adsorbante, d'inactivation du système catalytique par traitement thermique et/ou par addition d'acides ou de dérivés d'acides comme le chlorure de benzoyle, le chlorure de phtaloyle, les acides phosphineux, phosphoneux ou phosphoreux, l'acide phosphinique, phosphonique ou phosphorique ou les
20 esters acides des acides contenant du phosphore cités ci-dessus. Des agents d'arrêt préférés sont les phosphates de mono- ou dialkyle comme le phosphate de (di)butyle, le phosphate de (di)octyle ou le phosphate de (di)trihexyle, l'acide sulfurique ou ses esters acides ou les acides sulfoniques, comme l'acide méthanesulfonique et l'acide p-toluènesulfonique, de préférence.
25

La quantité de poison de catalyseur nécessaire pour arrêter la réaction dépend de la quantité de catalyseur actif. En général, on utilise 50 à 150 mol % d'agent d'arrêt par rapport à la quantité de catalyseur utilisée initialement, l'utilisation de quantités équimolaires d'agent d'arrêt
30 par rapport à la quantité de catalyseur utilisée est préférée. Pour la désactivation du catalyseur, le mélange réactionnel est chauffé pendant 2 h à 80 à 100°C après l'addition de l'agent d'arrêt acide.

Les polyisocyanates obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être isolés et purifiés par des procédés courants de l'état de la
35 technique, comme la distillation en couche mince, l'extraction, la

cristallisation et/ou la distillation moléculaire. Ils apparaissent alors sous forme de liquides ou de solides incolores ou seulement faiblement colorés.

Les sels de sulfonamides essentiels selon l'invention conduisent, après séparation des isocyanates initiaux monomères qui n'ont pas réagi, à des produits ou compositions de polyisocyanates ayant des proportions d'uretdione d'au moins 95 mol %, par rapport aux dérivés d'isocyanates formés globalement. Par dérivés d'isocyanates on entend, outre l'uretdione souhaitée, des structures trimères comme l'isocyanurate et l'iminoxadiazinedione, ainsi que les urées, les biurets, les uréthanes et les allophanates.

Les uretdiones ou compositions de polyisocyanates qui peuvent être obtenues selon l'invention sont des produits de départ utilisables dans de nombreuses applications pour la production de polymères, comme les matières plastiques éventuellement expansées ou les laques de polyuréthane, en particulier pour la production de laques de polyuréthane à un et deux composants, d'agents de revêtement, d'adhésifs et d'additifs destinés à être utilisés sur des matériaux comme par exemple le bois, les matières plastiques, le cuir, le métal, le papier, le béton, la maçonnerie, la céramique et les textiles.

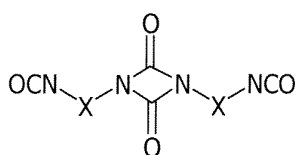
Exemples

Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages en masse.

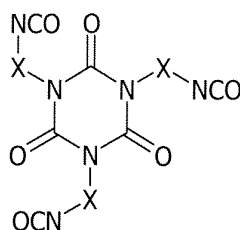
La détermination de la teneur en NCO des résines décrites dans les exemples et les exemples comparatifs a été réalisée par titrage selon la norme DIN 53 185.

Les viscosités dynamiques des résines de polyisocyanate ont été déterminées à 23°C avec le viscosimètre VT 550, à dispositif de mesure à plaque et cône PK 100 de la société Haake (Karlsruhe, Allemagne). Par des mesures à différentes vitesses de cisaillement, on a déterminé que le comportement d'écoulement des mélanges de polyisocyanates selon l'invention qui sont décrits correspond, comme celui des produits comparatifs, à celui des liquides newtoniens idéaux. C'est pourquoi, l'indication de la vitesse de cisaillement peut être supprimée.

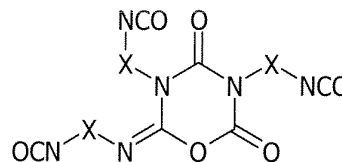
La détermination de la sélectivité du catalyseur utilisé a été réalisée par spectroscopie RMN de ^{13}C et examen des types structuraux 1 à 4 possibles.



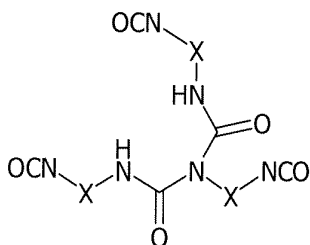
1



2



3



4

5

X = squelette carboné

Pour cette analyse par RMN de ^{13}C , 0,5 ml de chaque mélange réactionnel a été additionné de quantités stœchiométriques de phosphate de di-n-butyle, par rapport aux quantités de catalyseur utilisées, pour désactiver le catalyseur et pour empêcher une réaction consécutive. Par addition de chloroforme deutérié, une concentration d'environ 50 % en masse de résine a été établie. Les mesures ont été faites sur un DPX 400 de la société Bruker, Karlsruhe, Allemagne, à une fréquence de résonance de ^{13}C de 100 MHz. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme étalon interne, comme référence pour l'échelle en ppm. Les données concernant le déplacement chimique des composés 1-4 en question sont tirées de la littérature (voir Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1986, 141, 173-183 et la littérature qui y est citée) ou par mesure de substances modèles.

Exemple 1 : Production du trifluorométhyl-N-4-pyridyl-sulfonamide

Dans 100 ml de diméthylformamide ont été dissous 13,0 g de 4-aminopyridine (0,138 mol), 19,1 ml de triéthylamine (14,0 g, 0,138 mol) et 0,1 g de diazabicyclooctane (DABCO). A cette solution ont été ajoutés goutte à goutte en 15 min à la température ambiante 14,6 ml de chlorure d'acide trifluorométhanesulfonique (23,3 g, 0,138 mol). La température du mélange réactionnel est montée à 35°C après l'addition. Après refroidissement à la température ambiante et agitation pendant 17 h du mélange réactionnel à cette température, le mélange réactionnel a été versé sous agitation sur 250 ml d'eau. Le produit brut précipité a été essoré et lavé trois fois avec 100 ml d'eau. Puis, le produit brut a été séché à 100°C.

Le produit brut sec (18,9 g) a été recristallisé dans l'acétonitrile. On a obtenu 14,5 g de produit propre dont la structure a été confirmée par spectrométrie de masse.

Exemple 2 : Production du sel de tétrabutylammonium du sulfonamide de l'exemple 1

A une suspension de 5,2 g de sulfonamide de l'exemple 1 (23,2 mmol) dans 13 ml de méthanol ont été ajoutés à la température ambiante 5,3 ml d'une solution à 30 % en masse de méthylate de sodium dans le méthanol (23,2 mmol). Après avoir agité pendant 1 h à la température ambiante, on a ajouté 10,5 g d'une solution à 71,4 % de chlorure de tétrabutylammonium dans l'isopropanol (23,2 mmol) au mélange réactionnel et on a agité pendant 1 h supplémentaire à la température ambiante. Le chlorure de sodium précipité a été essoré et le filtrat a été distillé à siccité. En ajoutant trois fois 10 ml de chlorure de méthylène à chaque fois, en triturant le catalyseur dans ce solvant et en chassant le solvant par distillation, on a débarrassé le catalyseur des restes d'isopropanol. Après séchage à la température ambiante sous vide, on a obtenu 8,0 g de catalyseur solide.

Exemple 3a :

Dimérisation selon l'invention de l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI) avec le catalyseur de l'exemple 2.

- 250 ml d'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (260 g, 1,548 mol) ont été chauffés à 100°C dans un ballon à quatre cols rempli d'azote sec muni d'un réfrigérant à reflux. A cette température, 0,29 g de catalyseur de l'exemple 2 (0,6 mmol) a été ajouté et on a agité pendant 7 h à 100°C.
- 5 Puis, le mélange réactionnel a été ajusté à 80°C, additionné de 0,52 g de phosphate de di-n-butyle (2,5 mmol) et agité pendant 2 h à 80°C. Ensuite, 242 g de mélange réactionnel ont été traités au moyen d'un évaporateur à couche mince. On a distillé le mélange à 120°C et sous une pression de $0,8 \times 10^2$ Pa (0,8 mbar) et on a obtenu 30,7 g d'une résine contenant de
- 10 l'uretdione.
- Indice NCO libre de la résine : 24,1 % en masse
 Viscosité de la résine : 30 mPas
 Composition de la résine : 98 mol % d'uretdione (formule générale 1), 2 mol % de biuret (formule générale 4)
- 15

Sur la base du spectre de RMN de ^{13}C acquis, le produit était dépourvu de structures trimères des formules générales 2 et 3. L'uretdione souhaitée de structure de formule générale 1 n'est que faiblement souillée par le biuret de formule générale 4, qui se forme du

20 fait de la présence de traces d'eau.

Exemple 3b :

- Dimérisation selon l'invention de l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI) avec le catalyseur de l'exemple 2.
- 25 300 ml d'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (312 g, 1,548 mol) ont été chauffés à 100°C dans un ballon à quatre cols rempli d'azote sec muni d'un réfrigérant à reflux. A cette température, 0,35 g de catalyseur de l'exemple 2 (0,6 mmol) a été ajouté à l'état dissous dans 1 ml de n-butanol et on a agité pendant 4 h à 100°C. Puis, le mélange réactionnel
- 30 a été additionné de 0,31 g de phosphate de di-n-butyle (0,7 mmol) et agité à 100°C pendant 2 h. Ensuite, 298 g de mélange réactionnel ont été traités au moyen d'un évaporateur à couche mince. On a distillé le mélange à 120°C et sous une pression de 10^2 Pa (1,0 mbar) et on a obtenu 25,8 g d'une résine contenant de l'uretdione.
- 35 Indice NCO libre de la résine : 23,7 % en masse
 Viscosité de la résine : 31 mPas

Composition de la résine : 97 mol % d'uretdione (formule générale 1), 3 mol % de biuret (formule générale 4)

5 Sur la base du spectre de RMN de ^{13}C acquis, le produit est dépourvu de structures trimères des formules générales 2 et 3. L'uretdione souhaitée de structure de formule générale 1 n'est que faiblement souillée par le biuret de formule générale 4, qui se forme du fait de la présence de traces d'eau.

10 **Exemple 4 : Production du perfluorobutyl-N-4-pyridylsulfonamide**

Dans 52 ml de tétrahydrofurane ont été disposés au préalable 5,0 g de 4-aminopyridine (0,053 mol) à 50°C. A cette température on a ajouté au mélange réactionnel 7,4 ml de triéthylamine (5,4 g, 0,053 mol) et 0,1 g de diazabicyclooctane (DABCO). A cette solution on a ajouté
15 goutte à goutte en 15 min à 50°C 9,5 ml de fluorure d'acide perfluorobutanesulfonique (16,0 g, 0,053 mol). On a observé une légère réaction exothermique. On a agité pendant 11 h à 55°C puis on a chassé le solvant par distillation. On a versé l'huile obtenue sous agitation sur 200 ml d'eau. Le produit brut précipité a été essoré.

20 Le produit brut encore légèrement humide (20,2 g) a été recristallisé dans l'acétonitrile. On a obtenu 9,2 g de produit propre dont la structure a été confirmée par spectrométrie de masse.

25 **Exemple 5 : Production du sel de tétrabutylammonium du sulfonamide de l'exemple 4**

A une suspension de 3,9 g de sulfonamide de l'exemple 1 (10,5 mmol) dans 25 ml de méthanol on a ajouté à la température ambiante 2,0 ml d'une solution à 30 % en masse de méthylate de sodium dans le méthanol (10,5 mmol). Après avoir agité pendant 1 h à la
30 température ambiante, on a ajouté 4,7 g d'une solution à 61,4 % de chlorure de tétrabutylammonium dans l'isopropanol (10,5 mmol) au mélange réactionnel et on a agité pendant 1 h supplémentaire à la température ambiante. On a essoré le chlorure de sodium précipité et on a distillé le filtrat à siccité. On a obtenu 4,6 g de catalyseur de consistance
35 huileuse.

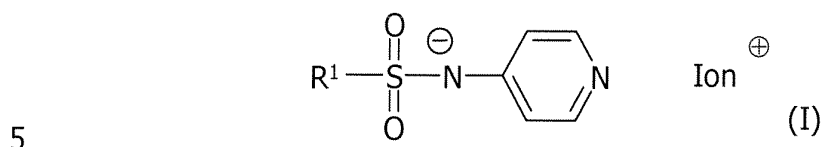
Exemple 6 :

Dimérisation selon l'invention de l'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (HDI) avec le catalyseur de l'exemple 5.

- 5 Sous azote, on a disposé au préalable 0,4 g de catalyseur
(0,6 mmol) dans un récipient en verre muni d'un septum. A ceci on a
ajouté 10 ml d'hexaméthylène-1,6-diisocyanate (10,4 g, 61,9 mmol) et on
a agité pendant 22 h à 80°C jusqu'à ce que l'indice NCO de la solution
réactionnelle ait diminué jusqu'à 36,7 % en masse. D'après la
spectroscopie par RMN de ^{13}C , le mélange réactionnel de dérivés
10 d'isocyanate contenait un mélange de 98 mol % d'uretdione de structure 1
et de 2 mol % de trimère de structure 2.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de sels de sulfonamides de formule (I)



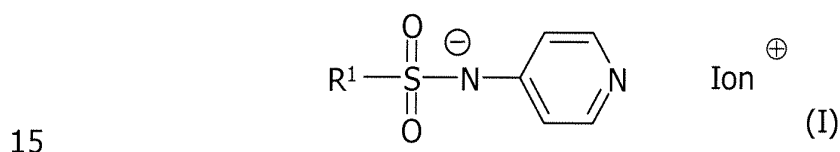
où

R^1 est un groupement alkyle perfluoré et

$\text{Ion}^{(+)}$ est un cation inorganique ou organique

10 dans la formation d'uretdiones d'isocyanates aliphatiques.

2. Procédé de dimérisation d'isocyanates aliphatiques, caractérisé en ce que des isocyanates aliphatiques sont mis à réagir en présence de sels de sulfonamides de formule (I)



où

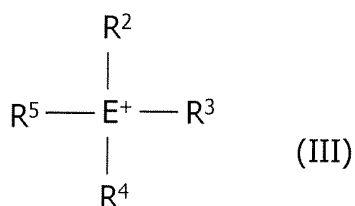
R^1 est un groupement alkyle perfluoré et

$\text{Ion}^{(+)}$ est un cation inorganique ou organique.

20 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R^1 est un groupe CF_3 ou un groupe C_4F_9 .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que $\text{Ion}^{(+)}$ est un cation alcalin ou un cation ammonium ou phosphonium monovalent de formule générale (III)

25



où

- E est l'azote ou le phosphore, et
 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 représentent indépendamment les uns des autres un groupement aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou un groupement aromatique ou araliphatique éventuellement substitué ayant jusqu'à 18 atomes de carbone.
- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que des isocyanates aliphatiques linéaires sont utilisés comme isocyanates aliphatiques.
- 10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'hexaméthylènediisocyanate est utilisé comme isocyanate aliphatique linéaire.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la réaction est conduite à une température de 60 à 120°C et jusqu'à une conversion de 10 à 60 mol % de tous les groupes NCO.
- 20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que la réaction est interrompue par addition d'un poison de catalyseur et l'isocyanate monomère qui n'a pas réagi est séparé par distillation.
- 25 9. Compositions de polyisocyanates, caractérisées en ce qu'elles peuvent être obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8.
10. Compositions de polyisocyanates selon la revendication 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme dérivés d'isocyanates au moins 95 mol % de composés contenant des groupes uretdione.
- 30 11. Utilisation de compositions de polyisocyanates selon l'une quelconque des revendications 9 et 10 dans la production de laques de polyuréthane à un ou deux composants, d'agents de revêtement et/ou d'adhésifs.
12. Substrats caractérisés en ce qu'ils sont revêtus avec des revêtements pouvant être obtenus au moyen de compositions de polyisocyanates selon l'une quelconque des revendications 9 et 10.