

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27 janvier 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 2 août 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *IVANOV M. G., GOLOV V. G., KUZMIN V. N., ALYAKRINSKAYA A. I., MUSHY R. Y., KOVALEV A. D., SHUTOVA N. V., RODIONOV J. A., MOLEV I. I., BELKIN N. S., YAKOVLEVA L. S., BEREZIN V. B., PETRASHKO A. I., SHUEV G. M. et BUKIN B. A. — SU.*

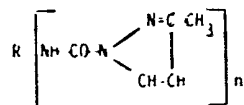
⑦2 Inventeur(s) : *M. G. Ivanov, V. G. Golov, V. N. Kuzmin, A. I. Alyakrinskaya, R. Y. Mushy, A. D. Kovalev, N. V. Shutova, J. A. Rodionov, I. I. Molev, N. S. Belkin, L. S. Yakovlena, V. B. Berezin, A. I. Petrashko, G. M. Shuev et B. A. Bukin.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marc-Roger Hirsch.

⑤4 Dérivés de l'acide carbamique et leur procédé d'obtention.

⑤7 Les dérivés de l'acide carbamique ont la formule générale :



dans laquelle :

R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dont au moins un atome d'hydrogène est substitué par un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique; et

n égal 2 à 7.

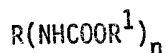
Procédé d'obtention des dérivés de l'acide carbamique consistant à faire réagir le 3(5)-méthylpyrazol sur un isocyanate de formule générale : R(NCO)_n dans laquelle R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dont au moins un atome d'hydrogène est substitué à un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique et n est de 2 à 7, la réaction étant effectuée en bain fondu ou dans une solution de solvant organique inerte.

DERIVES DE L'ACIDE CARBAMIQUE ET LEUR PROCEDE D'OBTENTION

La présente invention concerne de nouvelles substances organiques et, plus précisément, les dérivés de l'acide carbamique.

Les dérivés d'acide carbamique sont largement utilisés pour la construction de divers matériaux à base de polyuréthane tels que des adhésifs, les revêtements, des liants ainsi qu'à titre d'additifs pour la modification des mélanges utilisables pour l'obtention d'autres matériaux polymères.

On connaît les dérivés de l'acide carbamique répondant à la formule générale:



dans laquelle:

n est supérieur ou égal à 2;

R et R¹ sont des radicaux aromatiques.

Ils trouvent une application dans les domaines précités (cf. l'article de I.H. Saunders, K.C. Frish. Polyuréthanes. Chemistry and Technology, Part I, Chemistry Interscience Publ., N.-Y-London, 1962; et le brevet d'invention des Etats Unis d'Amérique n° 3 317 463 publié en 1967).

On obtient les composés indiqués par réaction des isocyanates sur diverses substances contenant des groupements hydroxyles réactifs, de préférence le phénol ou des phénols substitués.

Les composés en mélange avec divers diols ou polyols forment des compositions totalement stables aux températures ordinaires. Toutefois, au cours du chauffage de telles compositions, les dérivés de l'acide carbamique subissent une décomposition avec dégagement d'isocyanates libres, aussi les appelle-t-on "isocyanates bloqués" ou "dissimulés".

Les isocyanates qui se sont ainsi dégagés entrent en réaction avec les diols ou les polyols contenus dans la composition et forment un polyuréthane polymère. La température à laquelle se produit une décomposition intense d'un dérivé de l'acide carbamique par suite du

contact avec un composé hydroxyle est appelée "température de décomposition d'échange". Cette température détermine la température de durcissement des compositions contenant le composé mentionné.

Les dérivés de l'acide carbamique indiqués sont caractérisés par une haute température de décomposition d'échange (au-dessus de 150°C).

- 5 Ceci restreint sensiblement la possibilité de leur utilisation comme adhésifs pour des matériaux ne possédant pas une haute tenue à la chaleur.

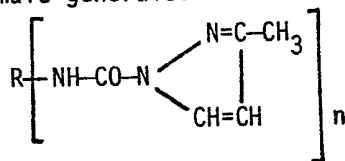
En outre, dans ce cas, le durcissement s'accompagne du dégagement dans l'atmosphère des vapeurs de phénol très toxiques produites au cours
10 de la décomposition des composés mentionnés.

On connaît des procédés pour abaisser la température de décomposition d'échange des dérivés de l'acide carbamique, qui sont des isocyanates bloqués par des phénols, et qui consistent à leur ajouter des composés basiques à base d'ammonium quaternaire et des composés organo-
15 stanniques (brevets d'invention des Etats Unis d'Amérique n° 3 668 186, 3 676 402, publiés en 1972).

Les procédés indiqués permettent d'abaisser quelque peu la température de décomposition d'échange, mais ils n'éliminent pas les difficultés dues au dégagement des vapeurs de phénol très toxiques dans l'en-
20 vironnement lors du durcissement des compositions.

On s'est donc proposé d'obtenir les dérivés de l'acide carbamique, présentant des isocyanates bloqués, qui présentent une température de décomposition d'échange abaissée et qui au cours de leur utilisation ne dégagent pas de composés très toxiques dans l'atmosphère.

- 25 La solution consiste en la création de dérivés de l'acide carbamique répondant à la formule générale:



- 30 dans laquelle:

R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique; et,

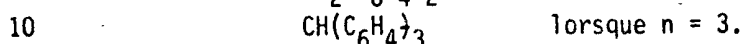
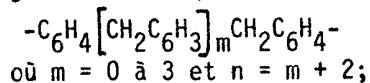
n égal 2 à 7.

- 35 Les dérivés de l'acide carbamique obtenus, possèdent du fait de leur structure, une température de décomposition d'échange abaissée et, par conséquent, la température de durcissement des compositions les

contenant se voit réduite. En outre, lors du durcissement des compositions indiquées, il ne se produit pas de dégagement dans l'atmosphère de vapeurs très toxiques.

Les composés adhésifs ou les revêtements à base de ces dérivés possèdent des caractéristiques physico-mécaniques améliorées.

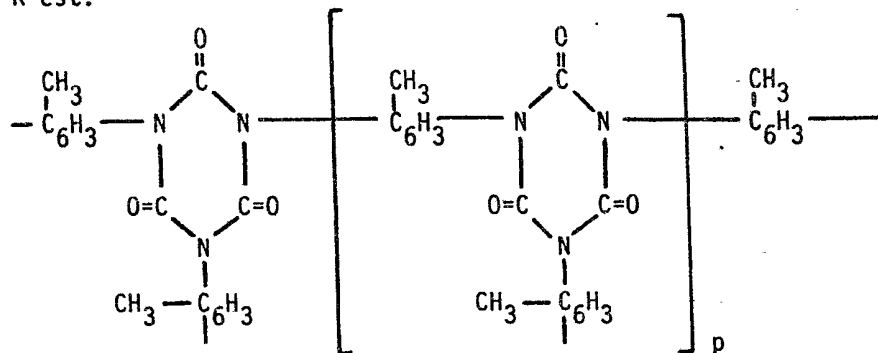
5 L'invention a pour objet des dérivés de l'acide carbamique, répondant à la formule générale indiquée dans laquelle R est:



Ces composés trouvent une application comme d'agents de durcissement des colles à base de polyuréthane et comme additifs modificateurs.

15 Les dérivés de l'acide carbamique qui comportent dans le noyau benzénique du radical indiqué un atome d'hydrogène remplacé par un atome d'azote du groupement isocyanurate confèrent aux revêtements qui les contiennent thermostabilité et propriétés physico-mécaniques élevées.

Il est avantageux d'utiliser le dérivé de l'acide carbamique dans lequel R est:



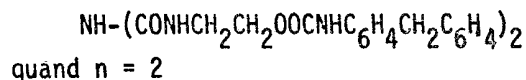
$$p = 0 \text{ à } 4;$$

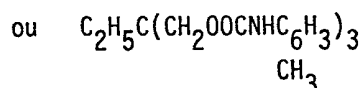
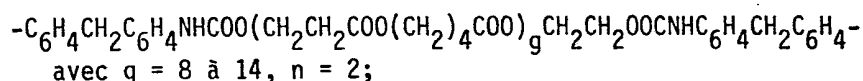
$$n = p + 3;$$

30 pour la production de peintures pulvérulentes ainsi que pour l'obtention de revêtements thermostables.

L'invention a également pour objet les dérivés de l'acide carbamique qui comportent dans le noyau benzénique du radical mentionné un atome d'hydrogène remplacé par un atome d'azote du groupement uréthane.

Les dérivés de l'acide carbamique dans lesquels R est:





avec $n = 3$;

5 trouveront une large application en tant que constituants de diverses colles, par exemple la colle utilisée dans la fabrication du carton pelliculaire diélectrique pour l'isolation des moteurs électriques.

La présente invention a également pour objet un procédé d'obtention des dérivés de l'acide carbamique présentant la formule générale
 10 indiquée ci-dessus qui consiste à faire réagir le 3(5)-méthylpyrazol avec un isocyanate de formule générale:



dans laquelle:

15 R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique; et,

$n = 2$ à 7 ,

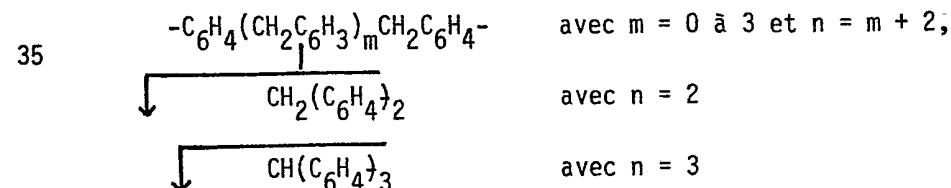
la réaction étant alors effectuée dans un bain fondu ou dans une solution de solvant organique inerte.

20 Le procédé proposé est simple à réaliser, et n'exige pas de matériel technique compliqué. La réaction qui est à la base dudit procédé consiste à bloquer l'isocyanate par le 3(5)-méthylpyrazol qui, quoique possédant une haute activité chimique, est tout de même moins toxique que les phénols.

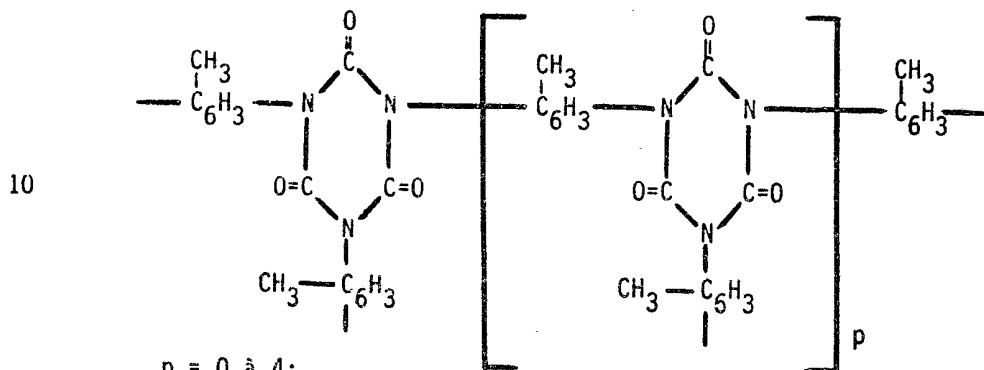
25 L'utilisation du 3(5)-méthylpyrazol permet d'obtenir les dérivés de l'acide carbamique présentant une structure déterminant leur température de décomposition d'échange abaissée.

Afin d'améliorer la qualité du produit visé, il est avantageux d'utiliser comme solvant le 1,2-dichloréthane, le N,N-diméthylformamide,
 30 l'éthylacétate.

Il est souhaitable, pour élargir l'assortiment des dérivés mentionnés de l'acide carbamique, d'utiliser les isocyanates dans lesquels R est:



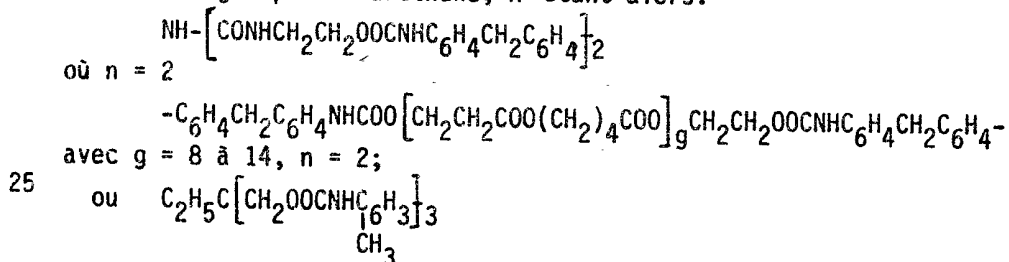
Il est avantageux, dans le but d'utiliser les dérivés de l'acide carbamique dans les peintures et les revêtements, d'employer pour leur obtention les isocyanates qui ont dans le noyau benzénique du radical indiqué un atome d'hydrogène remplacé par un atome d'azote du groupement isocyanurate, R étant alors:



$$p = 0 \text{ à } 4;$$

$$n = p + 3.$$

Pour l'obtention de dérivés de l'acide carbamique qui trouvent une large application dans la production de compositions collantes, il est avantageux d'utiliser des isocyanates dans lesquels le noyau benzénique du radical indiqué a un atome d'hydrogène remplacé par un atome d'azote du groupement uréthane, R étant alors:



avec $n = 3$.

Les dérivés de l'acide carbamique obtenus par le procédé proposé sont en fonction de leur masse moléculaire des substances solides ou résineuses. Leurs températures de fusion sont comprises dans un large intervalle, notamment de 90 à 160°C. La solubilité des composés dépend du type de radical et peut se modifier dans le N,N-diméthylformamide de 4-5 à 50-55% en poids.

Les températures de décomposition d'échange des dérivés de l'acide carbamique indiqués, en fonction du type des radicaux, sont comprises entre 100 et 155°C.

L'augmentation de la masse moléculaire du radical aboutit généralement à l'abaissement des températures indiquées.

De même, en changeant le type du radical R dans les dérivés de l'acide carbamique, il est possible d'obtenir certains avantages au stade de leur utilisation. Ainsi, l'utilisation du composé dans lequel R
5 contient des groupements isocyanurates, confère de bonnes propriétés physico-mécaniques aux revêtements qui le contient et, de ce fait, le composé peut être utilisé pour la production de colorants pulvérulents ainsi que pour l'obtention de revêtements thermostables.

Les dérivés de l'acide carbamique dans lesquels R comprend des
10 groupements uréthanes, associés aux résines époxydes, conduisent à de bonnes propriétés collantes, à une température de durcissement abaissée des compositions formées et donnent lieu à un collage très élastique ce qui permet de les utiliser pour le collage de matériaux pelliculaires par exemple pour l'obtention de carton pelliculaire diélectrique.

15 La bande du groupe isocyanate ($2\ 275\text{ cm}^{-1}$) dans les spectres infrarouges des dérivés de l'acide carbamique est absente et on constate la présence de bandes pour $3\ 370\text{--}3\ 300\text{ cm}^{-1}$, $1\ 730\text{--}1\ 700\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 250\text{--}1\ 230\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques du groupement $\text{-NHC(O)N}<$ et qui sont absentes dans les composés de départ.

20 Le procédé d'obtention des dérivés proposés de l'acide carbamique consiste à faire agir le 3(5)-méthylpyrazol sur un isocyanate de formule générale:



où R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique
25 dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique; et
n étant égal à 2 à 7.

La réaction indiquée peut être effectuée tant à l'état fondu que dans un solvant inerte vis-à-vis de l'isocyanate.

30 Dans le cas où l'on réalise la réaction à l'état fondu, on porte l'isocyanate au-dessus de la température de fusion et on ajoute sous brassage le 3(5)-méthylpyrazol. Il se produit alors le réchauffage de la masse réactionnelle pour le compte de la réaction exothermique, ensuite le durcissement progressif de la masse. Le bloc obtenu est porté pendant
35 1 à 2 heures à une température de 80 à 100°C; ensuite, il subit un broyage.

Il est nécessaire d'effectuer la réaction de l'isocyanate avec le 3(5)-méthylpyrazol au sein d'un solvant organique inerte dans le cas d'une utilisation ultérieure du dérivé sous forme de solution ou d'une utilisation d'un isocyanate à haute température de fusion (plus de 80-100°C). Dans ce dernier cas, une température élevée au début de la
5 réaction provoque des surchauffes locales (jusqu'à 180-200°C) et la ré-sinification de l'isocyanate.

Il est rationnel d'utiliser des solutions d'isocyanate très concentrées (jusqu'à 75-85% en poids) ce qui permet d'éviter un stade de séparation spécifique du solvant, étant donné que sa plus grande partie
10 est chassée au cours de l'interaction.

Le mode de mise en oeuvre de la réaction dans un solvant ne se distingue pratiquement pas de celui effectué à l'état fondu.

L'utilisation de 3(5)-méthylpyrazol pour l'obtention des dérivés de l'acide carbamique grâce à sa réactivité élevée permet d'obtenir ces
15 dérivés par un procédé simple (absence de catalyseurs et de hautes températures, etc.) à l'aide d'un matériel technique non compliqué.

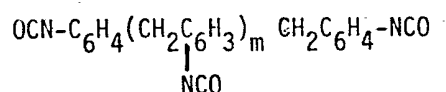
Les dérivés de l'acide carbamique obtenus par ledit procédé, grâce à leur structure, présentent une température de décomposition d'échange abaissée. En même temps, grâce à une plus faible toxicité et
20 une plus basse volatilité du 3(5)-méthylpyrazol par comparaison avec le phénol, le traitement des dérivés indiqués présente un moindre danger pour les manipulateurs et employés. Leur utilisation dans des compositions époxydes permet de réduire le dégagement du 3(5)-méthylpyrazol dans l'atmosphère étant donné que, dans ce cas, il entre en réaction
25 avec les groupements époxydes.

En outre, l'utilisation de ces dérivés augmente dans la plupart des cas les propriétés physico-mécaniques des matériaux obtenus à partir de ces dérivés.

D'autres avantages et caractéristiques seront mieux compris à la
30 lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation concrets du procédé d'obtention des dérivés de l'acide carbamique.

EXEMPLE 1

On place dans un ballon 200 g d'un mélange de polyphénylène-polyméthylènepolyisocyanate, obtenu par phosgénéation du produit de la
35 condensation de l'aniline avec le formaldéhyde. La teneur du mélange en groupements isocyanates est de 29,4% en poids. Le produit est un mélange d'isocyanates de formule générale:



où $m = 0$ à 3 ,

le 4,4'-diphénylméthanediisocyanate ($m = 0$) y étant prédominant.

On ajoute au mélange, sous un brassage intense, 119 g de 3(5)-
5 méthylpyrazol.

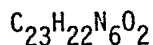
Au cours du brassage, le mélange se réchauffe et durcit.

La masse durcie est portée pendant 2 heures à la température de
80°C, ensuite on la refroidit et broie. Le rendement est quantitatif.

La température de décomposition d'échange de la substance obtenue
10 est de 117°C et celle de l'isocyanate analogue bloqué par un phénol est
de 150°C.

EXEMPLE 2

On place dans un ballon 5,0 g de 4,4'-diphénylméthanediisocyanate
et à 50°C, on y ajoute, sous brassage intense, 3,6 g de 3(5)-méthyl-
15 pyrazol. Lors du brassage, le mélange se réchauffe et durcit. La masse
durcie est réchauffée pendant 2 heures à 80°C, ensuite elle est refroi-
die, broyée et recristallisée dans du dioxane chaud. On obtient 6,0 g de
produit dont la température de fusion est de 134-136°C et celle de dé-
composition d'échange est de 155°C. A l'analyse, on constate que le pro-
20 duit obtenu présente la formule:



et on obtient les valeurs suivantes:

	C	H	N	O
25 - calculées (%)	66,66	5,35	20,28	7,71
- trouvées (%)	66,3	5,3	20,1	

Dans le spectre infrarouge, la bande correspondant au groupe iso-
cyanate ($2\ 275\text{ cm}^{-1}$) est absente, et apparaissent les bandes

3 370, 3 350, 1 730 et 1 230, caractéristiques du groupe -NH-C(=O)-N< ,
30 absentes dans les composés de départ.

La température de décomposition d'échange du 4,4'-diphényl-
méthanediisocyanate bloqué par un phénol est égale à 185°C.

EXEMPLE 3

On place dans un ballon de distillation 1 000 g d'une solution à
35 20% de triphénylméthanetriisocyanate dans le 1,2-dichloréthane et on
chasse 595 ml de solvant, en portant la température du ballon à 130°C.
Il reste dans le ballon 225 g d'une masse liquide à la température am-
biente et contenant 26,6% en poids de groupes isocyanates, ce qui

correspond à une teneur en triphénylméthanetriisocyanate de la solution de 77,5% en poids. On ajoute à la masse obtenue à la température de 20°C, sous un brassage énergique, 139 g du 3(5)-méthylpyrazol. Le mélange se réchauffe jusqu'à 130°C et bout; une partie du

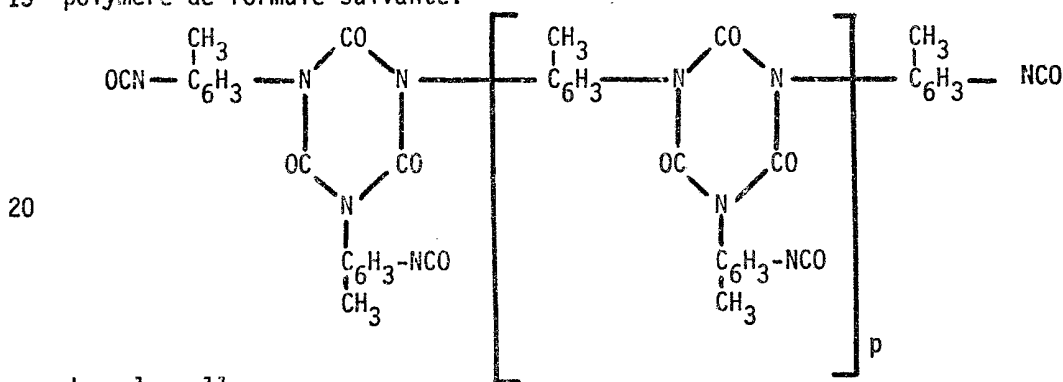
5 1,2-dichloréthane est alors chassée par distillation. Lors du refroidissement, le mélange réactionnel durcit. Le rendement est quantitatif.

La température de décomposition d'échange du produit obtenu est de 115 à 120°C, celle de l'isocyanate analogue bloqué par un phénol est de 170-175°C.

EXEMPLE 4

On place dans un ballon 200 g de 2,4-tolylènediisocyanate préalablement trimérisé en présence d'acétate de lithium jusqu'à une teneur en groupes isocyanates de 26,0% en poids. L'isocyanate obtenu est un pré-

15 polymère de formule suivante:



dans laquelle:

25 $p = 0 \text{ à } 4;$

$n = p + 3.$

On ajoute à l'isocyanate indiqué, à la température de 50°C et sous brassage intense, 111 g de 3(5)-méthylpyrazol.

Lors du brassage, le mélange se réchauffe et durcit. On chauffe la masse durcie pendant 2 heures à 80°C, puis on la refroidit et broie. Le produit obtenu est formé de méthylpyrazolylcarboxamide substitué polyfonctionnel contenant le polyisocyanurate provenant du 2,4-tolylènediisocyanate. Le produit renferme comme impuretés 9% de 2,4-bis(3-méthylpyrazolcarboxamido)-toluène. Le rendement en produit obtenu est

35 quantitatif.

La température de décomposition d'échange du produit est de 115 à 120°C et celle du trimère de 2,4-tolylènediisocyanate bloqué est de 145-150°C.

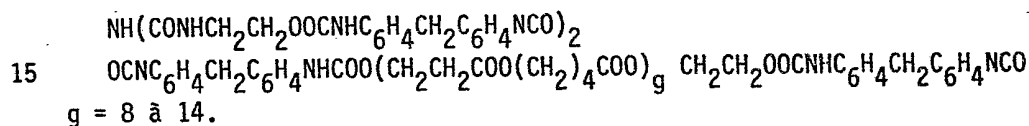
EXEMPLE 5

On ajoute sous brassage à une solution de 14 g de 4,4'-diphénylméthanediisocyanate contenant comme impureté 1% en poids de 2,4'-diphénylméthanediisocyanate dans 9,5 g de N,N-diméthylformamide, une solution de 20 g de polyesterdiol (polyéthylèneglycoladipinate, contenant 1,8% en poids de groupes OH) dans 9,5 g de N,N-diméthylformamide.

On ajoute sous brassage au mélange obtenu une solution de 3 g de diol de formule:



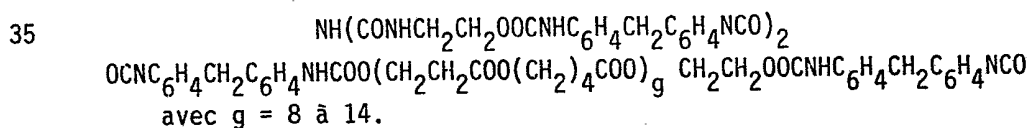
(produit résultant de la polycondensation thermique de la -hydroxyéthylurée) dans 9,5 g de N,N-diméthylformamide. Le mélange se réchauffe. Lorsque la teneur du mélange en groupes NCO est égale à 2,2% en poids, le produit dissous dans le N,N-diméthylformamide est essentiellement formé du mélange de deux isocyanates polymères de formules:



On ajoute sous brassage au mélange indiqué 2,8 g de 3(5)-méthylpyrazol. La réaction entre les groupements isocyanates de l'oligomère résultant de la réaction des constituants et du 3(5)-méthylpyrazol se déroule très vite. Le produit obtenu présente une température de décomposition d'échange de 90 à 100°C.

EXEMPLE 6

On dissout dans 28,5 g de N,N-diméthylformamide 15 g de polyesterdiol et 3 g du diol utilisés dans l'exemple 5. On coule, sous agitation, dans la solution obtenue 14 g d'un mélange d'isomères de diphénylméthanediisocyanate contenant 36,5% en poids de 4,4'-diphénylméthanediisocyanate, 62,2% en poids de 2,4'-diphénylméthanediisocyanate et 1,3% en poids de 2,2'-diphénylméthanediisocyanate. Le rapport pondéral diphénylméthanediisocyanate/polyesterdiol/diol est de 1/1,07/0,215. Le mélange se réchauffe. Après l'achèvement de la réaction, on refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante. On obtient 58 g de solution à 55% de polyesteruréthane contenant 3,4% en poids de groupes NOC et consistant en un mélange de deux isocyanates polymères ayant les formules suivantes:



On ajoute sous agitation à la solution 3,85 g de 3(5)-méthylpyrazol. Le produit obtenu est analogue à celui de l'exemple 5.

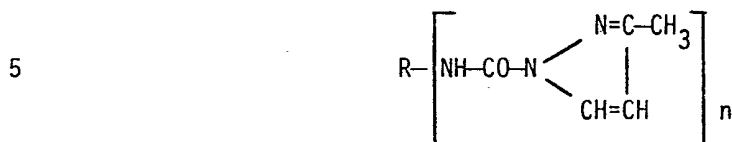
EXEMPLE 7

On place dans un ballon 11,0 g de solution dans l'éthylacétate à
5 75% en poids du produit de la réaction du 2,4-tolylènediisocyanate et du triméthylolpropane, la teneur de la solution en groupes isocyanates étant de 14,2%.

La partie essentielle du produit est constitué de tris-(isocyanate-tolylcarbamate) de 1,1,1-triméthylolpropane. On ajoute dans le
10 ballon, sous agitation énergique, 3,1 g de 3(5)-méthylpyrazol. Au cours du brassage, le mélange se réchauffe et durcit. La masse durcie est chauffée à 80°C pendant 2 heures, ensuite refroidie et broyée. Le rendement est quantitatif. La température de décomposition d'échange est de 95°C, celle du produit analogue bloqué par un phénol est de 130°C.

REVENDICATIONS

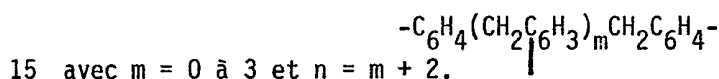
1.- Dérivés de l'acide carbamique, caractérisés en ce qu'ils présentent la formule générale:



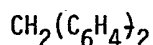
dans laquelle:

R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupement méthylique, méthylénique ou méthynique; et,
 10 n égal 2 à 7.

2.- Dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 1, caractérisés en ce que R est le radical:

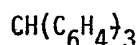


3.- Dérivé de l'acide carbamique suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que R est le radical:



et n = 2.

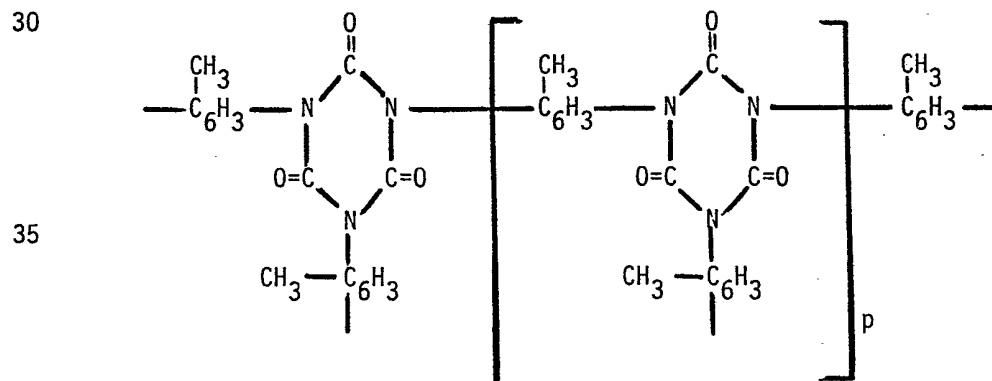
20 4.- Dérivé de l'acide carbamique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R est le radical:



et n = 3.

25 5.- Dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 1, caractérisés en ce que dans le noyau benzénique du radical indiqué, un atome d'hydrogène est substitué à un atome d'azote du groupement isocyanurat.

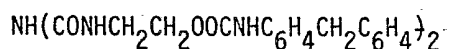
6.- Dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 5, caractérisés en ce que R est un radical:



avec p = 0 à 4; n = p + 3.

7.- Dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 1, caractérisés en ce que dans le noyau benzénique du radical indiqué, un atome d'hydrogène est substitué par un atome d'azote du groupement uréthane.

8.- Dérivé de l'acide carbamique suivant la revendication 7, caractérisé en ce que R est un radical:



avec $n = 2$.

9.- Dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 7, caractérisés en ce que R est un radical:

10 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{COO})_g\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$
avec $g = 8$ à 14 , $n = 2$.

10.- Dérivé de l'acide carbamique suivant la revendication 7, caractérisé en ce que R est un radical:



$n = 3$.

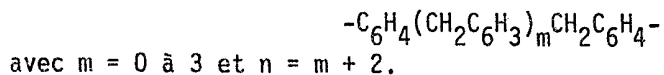
11.- Procédé d'obtention des dérivés de l'acide carbamique suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait agir le 3(5)-méthylpyrazol sur un isocyanate de formule générale $\text{R}(\text{NCO})_n$ où R est un radical aromatique contenant au moins un noyau benzénique dans lequel un atome de l'hydrogène est substitué par un groupe méthylique, méthylénique ou méthynique et n est de 2 à 7, puis effectue alors la réaction à l'état fondu ou dans une solution de solvants organiques inertes.

12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique inerte le 1,2-dichloréthane.

13.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique inerte le N,N-diméthylformamide.

14.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise comme solvant organique inerte l'éthylacétate.

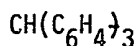
15.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



16.- Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est:



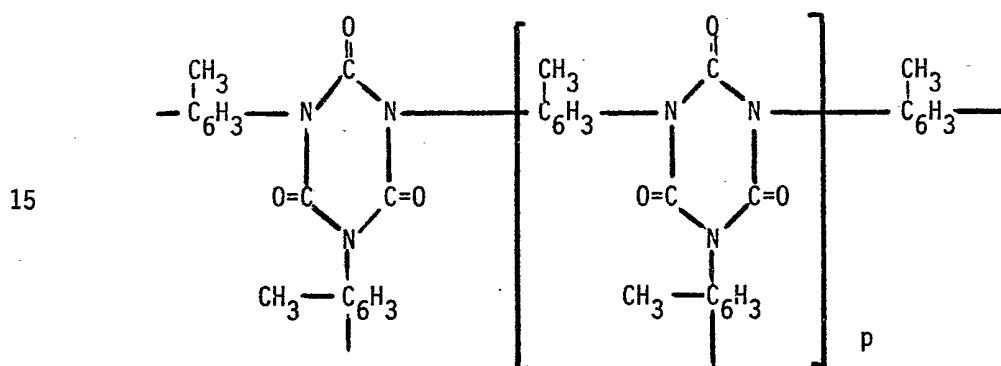
17.-Procédé suivant la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



n = 3.

5 18.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel un atome d'hydrogène du noyau benzénique du radical mentionné est substitué par un atome d'azote du groupe isocyanurate.

10 19.- Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



p = 0 à 4;

20 n = p + 3.

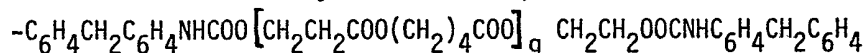
20.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel un atome d'hydrogène du noyau benzénique du radical mentionné est substitué par un atome d'azote du groupe uréthane.

25 21.- Procédé suivant la revendication 13 ou 20, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



avec n = 2.

30 22.- Procédé suivant les revendications 13 ou 20, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



avec g = 8 à 14, n = 2.

23.- Procédé suivant les revendications 14, 20, caractérisé en ce que l'on utilise un isocyanate dans lequel R est un radical:



avec n = 3.