

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 770 532**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **97 13855**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 08 G 18/02, B 01 J 31/02 // C 09 D 175/04

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 04.11.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.05.99 Bulletin 99/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : REVELANT DENIS et BERNARD  
JEAN MARIE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤4 CATALYSEUR DE TRIMERISATION D'ISOCYANATES, A BASE D'UN HYDROGENOCARBONATE.

⑤7 Cette invention concerne l'utilisation en tant que catalyseur de réaction de cyclotrimérisation d'isocyanates d'un hydrogénocarbonate d'un cation qui, soit en tant que tel, soit sous forme complexée avec un agent complexant, a un rayon ionique ou moléculaire moyen supérieur à 1 Å, de préférence à 1, 5 Å et qui est au moins partiellement soluble dans le milieu réactionnel.

FR 2 770 532 - A1



L'invention a pour objet un catalyseur utile pour la cyclotrimérisation catalytique d'isocyanates monomères en polyisocyanates (poly)isocyanurates.

5 Il est connu de préparer des trimères d'isocyanates par trimérisation catalytique d'un isocyanate en mettant en œuvre un catalyseur à base d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire.

Ainsi, EP-003 765 décrit la cyclotrimérisation partielle de l'isophorone diisocyanate (IPDI ou 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhyl-cyclohexane) en mettant en œuvre en tant que catalyseur  
10 un hydroxyde d'un hydroxyalkylammonium quaternaire.

D'une manière générale, les catalyseurs à base d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire ont une réactivité très forte qui rend difficile le contrôle de la réaction de trimérisation, en particulier lorsque l'isocyanate de départ est un isocyanate aliphatique ou cycloaliphatique.

15 En outre, le contrôle de la réaction est rendu plus difficile encore du fait des variations possibles de la teneur en chlore hydrolysable de l'isocyanate de départ, provenant du procédé de phosgénation utilisé pour la synthèse de ces isocyanates.

On sait ainsi que l'efficacité du catalyseur diminue lorsque la  
20 teneur en chlore hydrolysable contenue dans l'IPDI augmente.

La teneur en chlore hydrolysable influe par ailleurs sur la coloration du brut réactionnel qui augmente d'autant que la quantité de chlore est élevée.

US 4,040,992 décrit par ailleurs des catalyseurs de trimérisation  
25 catalytique d'isocyanates de type sels d'ammonium quaternaires dont l'anion est représenté par  $\text{OH}^-$ , ou la formule  $\text{OOC}-(\text{O})_a-\text{Y}$  dans laquelle Y est choisi parmi :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- 30 un groupe alkényle ayant de 2 à 15 atomes de carbone,
- un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone,
- un groupe phényle,

un groupe alkylphényle ayant de 1 à 9 atomes de carbone dans le reste alkyle ou dans les groupes liés au noyau phényle,

un groupe benzyle,

un groupe carbamate,

5 un groupe alkylbenzyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone dans le reste alkyle ou dans les groupes liés au noyau benzyle, et

un groupe  $\text{CH}_{(3-b)}\text{Z}_{(b)}$  dans lequel b est un nombre entier de 1 à 3 et Z est OH, CN, Cl, un groupe alkoxy de 1 à 5 atomes de carbone, ou un groupe phényle ou méthoxyphényle, ou

10 Z est  $(\text{CH}_2)_d\text{COOR}$  dans lequel d est un nombre entier de 0 à 4 et R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant jusqu'à 20 atomes de carbone ;

et a est égal à zéro ou 1.

15 Cependant, les anions illustrés dans ce brevet sont tous des anions dérivés d'acide alkylcarboxylique. De manière générale, les catalyseurs décrits dans ce document ne permettent pas d'aboutir au but recherché.

Le but de l'invention est de fournir un catalyseur de cyclotrimérisation d'isocyanates, notamment de diisocyanates qui permette un contrôle de la réaction, tout en ayant un taux de transformation acceptable, qui  
20 ne soit pas dépendant de façon substantielle de la teneur en chlore hydrolysable, de l'isocyanate de départ et permette d'obtenir un produit dont la coloration n'est pas marquée de façon importante.

On a maintenant découvert de manière surprenante que les catalyseurs de type ionique dont le contre-anion est l'anion  
25 hydrogénocarbonate permettraient d'aboutir au but recherché.

Ces catalyseurs sont formés d'un cation mono-atomique ou poly-atomique volumineux, soit en tant que tel, soit sous la forme d'un complexe formé avec un agent complexant, notamment de type cryptant.

30 L'invention a ainsi pour objet l'utilisation en tant que catalyseur de réaction de cyclotrimérisation d'isocyanates d'un hydrogénocarbonate d'un cation qui, soit en tant que tel, soit sous forme complexée avec un agent complexant, a un rayon ionique ou moléculaire moyen supérieur à 1 Å, de

préférence supérieur à 1,5 Å, tel que défini dans les tables de M. Shannon et Prewitt dans Acta Cris, 1969, vol. B25, page 925 et qui est au moins partiellement soluble dans le milieu réactionnel.

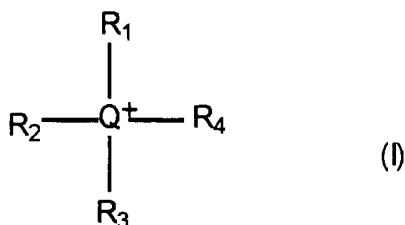
5 Avantageusement, le cation est choisi parmi les cations de métaux alcalins volumineux, notamment le rubidium et le césium.

Le cation peut également consister en un cation de métal alcalin léger, sous forme complexée. On peut citer notamment les cations sodium et potassium complexés par des éther couronnes.

10 Le cation peut également consister en une espèce moléculaire, dans laquelle tous les atomes sont liés par des liaisons covalentes.

On citera à ce titre les cations de type "onium" dont les espèces représentatives sont les phosphoniums, sulfoniums et ammoniums quaternaires.

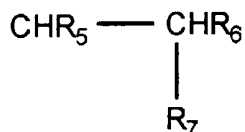
15 On préfère en particulier les hydrogénocarbonates des cations de formule I suivante :



dans laquelle

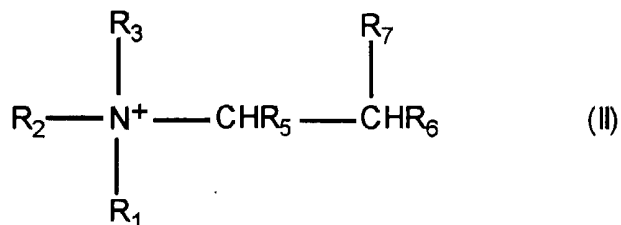
20 Q représente un atome d'azote, de phosphore ou de soufre ; et  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> identiques ou différents désignent des groupes alkyle, éventuellement hydroxylés, ayant 1 à 20 atomes de carbone, des restes cycloalkyle ayant de 4 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle, des restes aralkyle ayant 7 à 15 atomes de  
 25 carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle ou des restes aryle ayant 6 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle ou bien lorsque Q est N, deux des restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub> peuvent aussi former avec l'atome d'azote et, le cas échéant, avec un hétéro-

atome notamment d'oxygène ou d'azote, un noyau hétérocyclique ayant 4 à 6  
 atomes de carbone, ou bien lorsque Q est N, les restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>  
 représentent chacun des restes éthylène qui forment en association avec  
 l'atome quaternaire d'azote et un autre atome tertiaire d'azote, un squelette de  
 5 triéthylènediamine bicyclique,  
 ou l'un de R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub> représente un groupe



10 dans lequel R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> identiques ou différents représentent l'hydrogène, un  
 groupe OH, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe  
 cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, un groupe alkényle ayant de 2 à  
 15 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone,  
 un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, un groupe  
 15 aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 10  
 atomes de carbone ou un groupe R<sub>8</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dans lequel R<sub>8</sub> est l'hydrogène,  
 un reste alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un reste cycloalkyle ayant  
 de 4 à 10 atomes de carbone, un reste aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de  
 carbone ou un reste aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ; et n est un  
 20 nombre entier allant de 1 à 6 ; R<sub>7</sub> pouvant en outre également représenter un  
 groupe OCOR<sub>9</sub>, R<sub>9</sub> étant un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 plus particulièrement le groupe méthyle.

Le cation est plus particulièrement représenté par la formule  
 générale II suivante :



25

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent des restes identiques ou différents et désignent des groupes alkyle, éventuellement hydroxylés, ayant 1 à 20 atomes de carbone, des restes cycloalkyle ayant de 4 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle, des restes aralkyle ayant 7 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle ou des restes aryle ayant 6 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle, deux des restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ou R<sub>3</sub> pouvant aussi former avec l'atome d'azote et, le cas échéant, avec un hétéro-atome d'oxygène ou un autre hétéro-atome d'azote un noyau hétérocyclique ayant 4 à 6 atomes de carbone, ou bien les restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentant chacun des restes éthylène qui forment en association avec l'atome quaternaire d'azote et un autre atome tertiaire d'azote, un squelette de triéthylènediamine bicyclique,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> identiques ou différents représentent l'hydrogène, un groupe OH, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, un groupe alkényle ayant de 2 à 15 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ou un groupe R<sub>8</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dans lequel R<sub>8</sub> est l'hydrogène, un reste alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un reste cycloalkyle ayant de 4 à 10 atomes de carbone, un reste aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone ou un reste aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ; et n est un nombre entier allant de 1 à 6 ; R<sub>7</sub> pouvant en outre également représenter un groupe OCOR<sub>9</sub>, R<sub>9</sub> étant un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le groupe méthyle.

Un groupe de cations d'ammonium quaternaire préféré est constitué par les composés dans lesquels :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, plus particulièrement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, et de préférence méthyle,

- R<sub>5</sub> représente H, OH, le groupe méthyle ou le groupe hydroxyméthyle,

- R<sub>6</sub> représente H, OH, le groupe méthyle ou le groupe hydroxyméthyle,

5 - R<sub>7</sub> représente H, OH, le groupe méthyle, le groupe hydroxyméthyle ou le groupe acétyle,

Un autre groupe de cations d'ammonium quaternaire préféré est constitué par les composés dans lesquels :

10 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, plus particulièrement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, et de préférence méthyle,

- R<sub>5</sub> représente H ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>6</sub> représente H, OH ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

15 - R<sub>7</sub> représente H, OH, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou le groupe acétylé.

sans que le total des atomes de carbone de R<sub>1</sub> à R<sub>7</sub> excède 8, de préférence 6.

20 Plus avantageusement encore, on préfère les cations d'ammonium quaternaire dans lesquels au moins un, de préférence deux et de façon plus préférée les trois groupes de R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> représentent le groupe méthyle, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> étant tels que définis ci-dessus, et de préférence un seul de R<sub>5</sub> à R<sub>7</sub> étant OH.

25 Un autre groupe de cations d'ammonium quaternaire préférés est celui dans lequel R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et R<sub>5</sub> à R<sub>7</sub> représentent H ou OH, lesdits composés comportant avantageusement un seul groupe OH en position omega par rapport à l'atome d'azote central.

30 Un catalyseur plus particulièrement préféré est l'hydrogénocarbonate de choline, notamment lorsque l'isocyanate que l'on veut cyclotrimériser est un diisocyanate cycloaliphatique, tels que le NBDI, l'IPDI ou le H<sub>12</sub>MDI, ou un mélange d'un diisocyanate cycloaliphatique tel que





en présence de divers diols, triols et autres polyols dont les poids moléculaires se situent dans une large gamme, y compris les polyols et aminopolyols comprenant des groupes polyéther et polyester, employés pour la production de résines polyuréthanes et polyisocyanurates.

5 Il est avantageusement utilisé pour la cyclotrimérisation de l'IPDI (isophorone diisocyanate ou 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanato méthyl cyclohexane), du NBDI (norbornane diisocyanate ou 2,5(6)-diisocyanato-méthyl-bicyclo[2,2,1]heptane) et de l'H<sub>12</sub>MDI (diisocyanate de 4,4'-dicyclohexylméthanediylole), seuls ou en mélange avec d'autres diisocyanates, 10 notamment à chaîne aliphatique linéaire, tels que l'HDI (hexaméthylène diisocyanate).

Avantageusement, on ajoute le catalyseur suivant l'invention en une quantité comprise entre 300 et 5000 ppm, de préférence entre 500 et 3500 ppm par rapport à la quantité totale des isocyanates de départ.

15 Le catalyseur est ajouté au milieu réactionnel sous agitation, de préférence en l'absence de solvant. On laisse la réaction se dérouler pendant une durée variant entre 1 h et 4 h, de préférence environ une heure et demie.

La réaction est conduite avantageusement à une température comprise entre la température ambiante et 120°C de préférence entre 40 et 20 100°C, avantageusement sous atmosphère neutre.

L'invention a également pour objet l'utilisation du catalyseur sous une forme solide tel que par exemple obtenue par dépôt du catalyseur sur un minéral tel que la silice, ou par fixation covalente sur une résine.

25 L'invention a également pour objet un procédé de trimérisation catalytique d'isocyanates, notamment de diisocyanates ou de mélange d'isocyanates, notamment de diisocyanates, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que catalyseur de trimérisation, un hydrogénocarbonate d'ammonium quaternaire tel que défini ci-dessus.

30 L'invention a également pour objet une composition polyisocyanate (poly)isocyanurate obtenue par le procédé selon l'invention, notamment comprenant les composés suivants :

- le trimère du NBDI,
  - le trimère du H<sub>12</sub>MDI,
  - le trimère de l'IPDI,
  - les trimères mixtes NBDI, IPDI/HDI ou H<sub>12</sub>MDI/HDI,
- 5 dans lesquels la proportion d'HDI peut varier de 5 à 95 % en poids.

Les produits obtenus peuvent ultérieurement subir une réaction chimique : dimérisation, allophanatation, biurétisation, réaction de blocage par un agent bloquant (ou masquant) soit avant, soit après distillation du monomère.

10

Les composés obtenus sont utilisés pour la préparation de revêtements, notamment comme constituants de base pour vernis et peintures.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention.

**EXEMPLE 1 : Préparation d'isophorone diisocyanate trimère (IPDT).**

On charge dans un réacteur de 1l, 800 g d'IPDI. On agite sous courant d'argon et on porte à la température de 85°C.

20

Lorsque la température est stabilisée, on charge 0,56 g (0,07 % en poids) de bicarbonate de choline. On laisse la réaction se poursuivre pendant 3 heures en suivant l'évolution du taux de transformation de l'IPDI par mesure du titre en NCO (par potentiométrie).

25 On obtient 80 g de l'IPDT correspondant à un taux de transformation de 10 %.

**EXEMPLE 2 : Préparation d'isophorone diisocyanate trimère (IPDT).**

30 On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g (0,2 % en poids) de bicarbonate de choline et qu'on chauffe la réaction jusqu'à 60°C.

On obtient 320 g d'IPDT correspondant à un taux de transformation d'IPDI de 40 %.

5

### EXEMPLES 3 à 5 : Exemples comparatifs

On a par ailleurs comparé la réactivité de l'hydrogencarbonate de choline à celle de l'hydroxyde de choline, du bisulfite de choline et du bitartrate de choline.

10

Les résultats des exemples 1 à 5 sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

15

Exemples	Catalyseur	[cata] * % en poids	Température de réaction (°C)	TT IPDI (%)
1	choline bicarbonate	0,07	85	10
2	choline bicarbonate	0,2	60	40
3	choline hydroxyde	0,07	85	40
4	choline bisulfite	0,07	85	0
5	choline bitartrate	0,2	80	0

\* Les [cata] sont calculées à partir des sels de choline à 100 %.

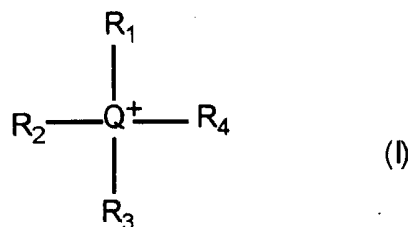
20

Il apparaît que des différents sels de choline, seul le bicarbonate présente une activité catalytique plus faible et plus facilement contrôlable, à savoir une activité 2,8 fois moindre que celle de l'hydroxyde de choline.

**REVENDEICATIONS**

1. Utilisation en tant que catalyseur de réaction de  
 cyclotrimérisation d'isocyanates d'un hydrogénocarbonate d'un cation qui, soit  
 5 en tant que tel, soit sous forme complexée avec un agent complexant, a un  
 rayon ionique ou moléculaire moyen supérieur à 1 Å, de préférence à 1,5 Å, et  
 qui est au moins partiellement soluble dans le milieu réactionnel.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le  
 10 cation répond à la formule générale I :

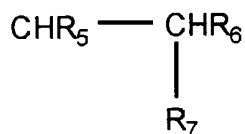


15 dans laquelle

Q représente un atome d'azote, de phosphore ou de soufre ; et

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> identiques ou différents désignent des groupes alkyle,  
 éventuellement hydroxylés, ayant 1 à 20 atomes de carbone, des restes  
 cycloalkyle ayant de 4 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués  
 20 avec des groupes hydroxyle, des restes aralkyle ayant 7 à 15 atomes de  
 carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle ou des restes  
 aryle ayant 6 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des  
 groupes hydroxyle ou bien lorsque Q est N, deux des restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub>  
 peuvent aussi former avec l'atome d'azote et, le cas échéant, avec un hétéro-  
 25 atome notamment d'oxygène ou d'azote, un noyau hétérocyclique ayant 4 à 6  
 atomes de carbone, ou bien lorsque Q est N, les restes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>  
 représentent chacun des restes éthylène qui forment en association avec

l'atome quaternaire d'azote et un autre atome tertiaire d'azote, un squelette de triéthylènediamine bicyclique,  
ou l'un de R<sub>1</sub> à R<sub>4</sub> représente un groupe

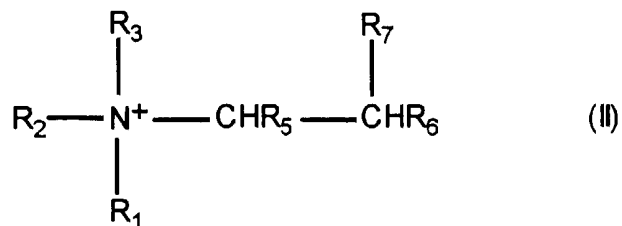


5

dans lequel R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> identiques ou différents représentent l'hydrogène, un groupe OH, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, un groupe alkényle ayant de 2 à 15 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ou un groupe R<sub>8</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> dans lequel R<sub>8</sub> est l'hydrogène, un reste alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un reste cycloalkyle ayant de 4 à 10 atomes de carbone, un reste aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone ou un reste aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ; et n est un nombre entier allant de 1 à 6 ; R<sub>7</sub> pouvant en outre également représenter un groupe OCOR<sub>9</sub>, R<sub>9</sub> étant un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le groupe méthyle.

15  
20

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le cation répond à la formule générale II suivante :



25

dans laquelle

5  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent des restes identiques ou différents et désignent des groupes alkyle, éventuellement hydroxylés, ayant 1 à 20 atomes de carbone, des restes cycloalkyle ayant de 4 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle, des restes aralkyle ayant 7 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle ou des restes aryle ayant 6 à 15 atomes de carbone, éventuellement substitués avec des groupes hydroxyle, deux des restes  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  pouvant aussi former avec l'atome d'azote et, le cas échéant, avec un hétéro-atome  
10 d'oxygène ou un autre hétéro-atome d'azote un noyau hétérocyclique ayant 4 à 6 atomes de carbone, ou bien les restes  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent chacun des restes éthylène qui forment en association avec l'atome quaternaire d'azote et un autre atome tertiaire d'azote, un squelette de triéthylènediamine bicyclique,

15  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  identiques ou différents représentent l'hydrogène, un groupe OH, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant 5 à 7 atomes de carbone, un groupe alkényle ayant de 2 à 15 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant de  
20 7 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ou un groupe  $R_8-O-(CH_2)_n$  dans lequel  $R_8$  est l'hydrogène, un reste alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un reste cycloalkyle ayant de 4 à 10 atomes de carbone, un reste aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone ou un reste aryle ayant de 6 à 10 atomes de carbone ; et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 6 ;  $R_7$  pouvant en outre également représenter un groupe  
25  $OCOR_9$ ,  $R_9$  étant un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_4$ , plus particulièrement le groupe méthyle.

4. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

30 -  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  identiques ou différents représentent un groupe alkyle linéaire en  $C_1-C_4$ , de préférence alkyle en  $C_1-C_3$ , plus particulièrement alkyle en  $C_1-C_2$ , et de préférence méthyle,

- R<sub>5</sub> représente H, OH, le groupe méthyle ou le groupe hydroxyméthyle,

- R<sub>6</sub> représente H, OH, le groupe méthyle ou le groupe hydroxyméthyle,

5 - R<sub>7</sub> représente H, OH, le groupe méthyle, le groupe hydroxyméthyle ou le groupe acétyle.

5. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, plus particulièrement alkyle en  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, et de préférence méthyle,

- R<sub>5</sub> représente H ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>6</sub> représente H, OH ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>7</sub> représente H, OH, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou le groupe acétyle,

15 sans que le total des atomes de carbone de R<sub>1</sub> à R<sub>7</sub> excède 8, de préférence 6.

6. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins un, de préférence deux et de façon plus préférée les trois groupes de R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> représentent le groupe méthyle, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> étant tels que définis ci-  
20 dessus, et de préférence un seul de R<sub>5</sub> à R<sub>7</sub> étant OH.

7. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et R<sub>5</sub> à R<sub>7</sub> représentent H ou OH, lesdits composés comportant  
25 d'avantageusement un seul groupe OH en position omega par rapport à l'atome d'azote central.

8. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé est l'hydrogénocarbonate de choline.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur est de 300 ppm à

5000 ppm, avantageusement de 100 ppm à 3500 ppm, par rapport à l'isocyanate monomère ou au mélange d'isocyanates monomères.

5 10. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est sous forme solide obtenue par dépôt de l'hydrogénocarbonate sur un solide ou fixation covalente sur un support.

10 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la préparation du trimère de l'isophorone diisocyanate ou d'un trimère mixte diisophorone diisocyanate et d'hexaméthylène diisocyanate dans lequel la proportion d'hexaméthylène diisocyanate varie de 5 à 95 % en poids.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour la préparation du trimère de norbornane diisocyanate ou d'un trimère mixte de norbornane diisocyanate et d'hexaméthylène diisocyanate dans lequel la proportion d'hexaméthylène diisocyanate varie de 5 à 95 % en poids.

15 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour la préparation du trimère de diisocyanate de 4,4'-dicyclohexylméthanediyile ou d'un trimère mixte de diisocyanate de 4,4'-dicyclohexylméthanediyile et d'hexaméthylène diisocyanate dans lequel la proportion d'hexaméthylène diisocyanate varie de 5 à 95 % en poids.

20 14. Composition de polyisocyanates (poly)isocyanurates obtenue par cyclotrimérisation d'isocyanates seuls ou en mélange à l'aide d'un catalyseur tel que défini aux revendications 1 à 13.



INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 549666  
FR 9713855

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	US 4 040 992 A (BECHARA IBRAHIM S ET AL) 9 août 1977 * colonne 2, ligne 30 - colonne 4, ligne 31 * * revendication 1 * ---	1-8
A	DATABASE WPI Week 8233 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-69346e XP002060412 & JP 57 111 310 A (ACHILLES CORP.) , 10 juillet 1982 * abrégé * ---	1
A	US 3 980 594 A (FABRIS HUBERT J ET AL) 14 septembre 1976 * colonne 1, ligne 48 - colonne 4, ligne 29 * * exemple IV * ---	1,2
A	EP 0 351 873 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 24 janvier 1990 * page 2, ligne 34 - page 7, ligne 5 * * exemples 1,6 * ---	1-7,9,14
A	US 5 489 663 A (BRANDT PETER ET AL) 6 février 1996 * colonne 1, ligne 38 - colonne 6, ligne 51 * * exemples 1-3,16 * ---	1,2,9,11
A	EP 0 443 167 A (BAYER AG) 28 août 1991 * page 2, colonne 1, ligne 40 - page 4, colonne 2, ligne 42 * * exemples 1,5 * -----	1,2,10
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 mars 1998		Neugebauer, U
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DOMAINES TECHNIQUES  
RECHERCHES (Int.CL.6)

C08G