

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AT
21		22	444781		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORITY (31) NUMBER P 25 04 334.9	(32) DATE 1 de febrero de 1.975	(33) COUNTRY Alemania
(4) DATE OF PUBLICATION	(61) INTERNATIONAL CLASSIFICATION C07C, 0015, C08G	(62) PATENT OF THE COUNTRY OF ORIGIN
(6) TITLE OF THE INVENTION PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE CARBODIIMIDACION DE ALTO PESO MOLECULAR. -3 FEB. 1977 CONCEDIDA		
(71) APPLICANT (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (S) Kuno Wagner, Hans-Dieter Block y Walter Schäfer.		
(73) OWNER (S)		
(74) REPRESENTATIVE D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.,		

POOR
QUALITY

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 16 206-I.Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular.

=====

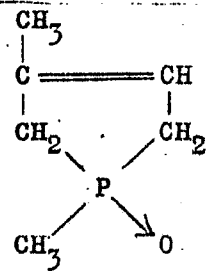
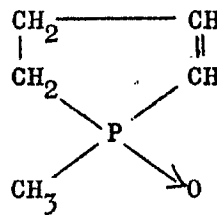
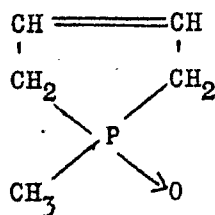
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos catalizadores de carbodiimidación que están constituidos de una matriz de alto peso molecular, insoluble, y catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular fijados a esta matriz a través de enlaces iónicos. Los nuevos catalizadores de alto peso molecular son adecuados para la obtención de poliisocianatos libres de catalizador y por lo tanto es-
5 tables al almacenamiento, conteniendo grupos carbodimida y/o urea

tonimina, o bién soluciones estables al almacenamiento de carbodiimidas y/o uretoniminas, en caso dado conteniendo grupos isocianato en poliisocianatos libres de grupos de carbodiimida. Con ayuda de los catalizadores de la presente invención se pueden carbodiimidizar selectivamente distintos isocianatos que se encuentren en una mezcla de distintos isocianatos.

Las carbodiimidas se pueden obtener de los isocianatos en forma especialmente sencilla, en reacción elegante, hasta a temperatura ambiente, según el procedimiento fundamental de la patente alemana 1 130 594 con óxidos fosforínicos como catalizadores. Los catalizadores técnicamente más importantes y más eficaces, que prácticamente carbodiimidizan cualquier mono- y poliisocianato aromático ya a temperatura ambiente muy rápidamente y que transforman los mono- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos más lentos en reaccionar a temperaturas superiores a unos 150°C en carbodiimidas, son aquellos de las fórmulas generales

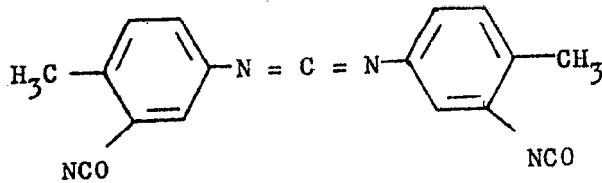


Tales catalizadores también se han empleado ya para la obtención de materiales espumados de policarbodiimida.

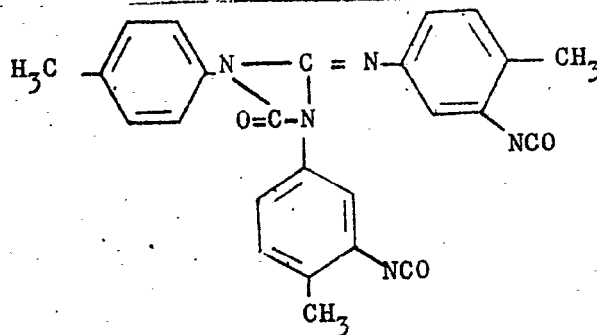
Como ha demostrado la experiencia, no se logra parar la formación de carbodiimida con los catalizadores fácilmente solubles mencionados, que transcurre en forma de una "homogenocatálisis", de manera que se obtengan carbodi-

imidas o policarbodiimidias conteniendo grupos isocianato, que sean estables al almacenamiento; asimismo, tampoco es posible obtener soluciones estables de diisocianatocarbodiimidias tales como, por ejemplo

5



ó α, ω -diisocianato-bis-carbodiimidias, α, ω -diisocianato-tris-carbodiimidias ó isocianato-uretoniminas, por ejemplo,



10 en poli- o bien mono-isocianatos monómeros en exceso. Los óxidos fosfolínicos solubles, catalíticamente de alta eficacia, no se pueden bloquear totalmente por ninguno de los agentes desactivadores conocidos, tales como, por ejemplo, oxiclорuro de fósforo, cloruro de zinc, cloruro de ácido dimetilcarbámico, cloruro benzóico, ácido clorhídrico, trifluoruro de boro, agentes de alquilación, etcétera. La formación de carbodiimida, pero tampoco la polimerización a policarbodiimidias y productos reticulados, se puede por lo tanto parar totalmente. Debido a la formación de carbodiimida progresante, si bien más lenta, se forma en los recipientes cerrados pronto una alta sobrepresión de dióxido de carbono que
15
20 puede dar origen a peligrosos accidentes.

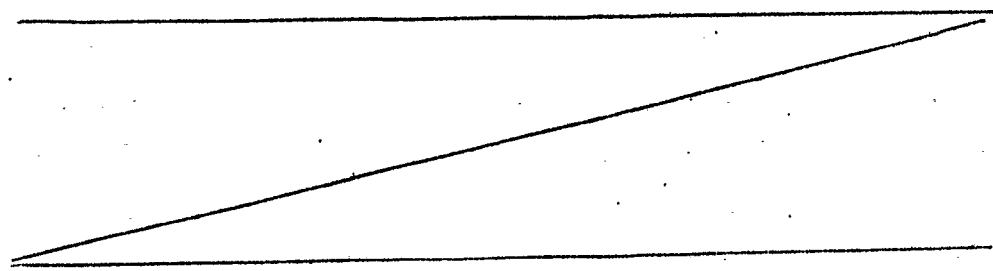
Sorprendentemente se ha descubierto ahora que se logran ligar catalizadores de carbodiimidación, sin influenciar esencialmente su efecto catalítico, a través de enlaces iónicos a una matriz inorgánica u orgánica, de alto peso molecular, insoluble. De esta manera se obtienen catalizadores insolubles, de alto peso molecular, que en cualquier momento se pueden volver a retirar de la mezcla de reacción, con lo que resulta posible transformar mono- ó, preferentemente, poliisocianatos en carbodiimidias o bien policarbodiimidias estables al almacenamiento con grupos NCO funcionales y/o en mezclas estables al almacenamiento de (poli)carbodiimidias con poliisocianatos. Especialmente sorprendente resulta aquí el hecho de que hasta se logran carbodiimidizar selectivamente ciertos mono- o poliisocianatos de una mezcla de isocianato.

15

El objeto de la presente invención son, por lo tanto, catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular, insolubles en agua y poliisocianatos, que se componen de una matriz insoluble, de alto peso molecular y de catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular enlazados con esta matriz a través de enlaces iónicos.

20

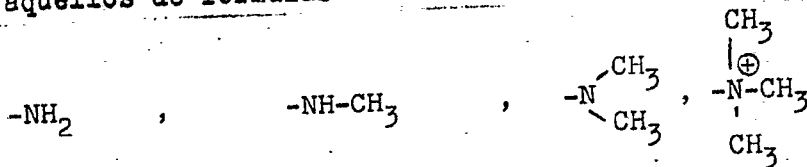
Objeto de la presente invención es también un procedimiento para la obtención de los catalizadores de la presente invención que se caracteriza, porque una matriz

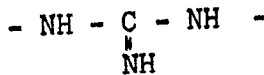
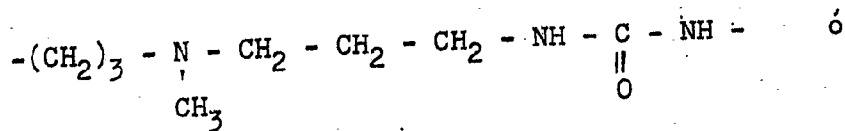
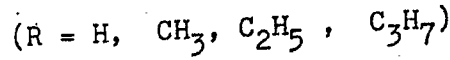


5 inorgánica u orgánica, insoluble, de alto peso molecular, que lleva grupos ionógenos, se pone en contacto con una solución de catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular, que contienen grupos ionógenos, que están cargados en forma opuesta a aquellos de la matriz.

10 El enlace iónico entre la matriz de alto peso molecular y el catalizador de carbodiimidación de bajo peso molecular se logra preferentemente debido a que la matriz contiene incorporados grupos básicos y el catalizador grupos ácidos. Como materiales soporte de alto peso molecular entran en consideración, por ejemplo, fundamentalmente todos los intercambiadores de aniones usuales en el mercado, de naturaleza inorgánica u orgánica, tal y como se describen en la literatura, por ejemplo, en Houben Weyl, tomo I/1, Allgemeine Laboratoriumspraxis (1958), páginas 525 - 532. Materiales soporte adecuados son, por ejemplo, scapolitos, hidroxilapatitas ó geles de óxido de hierro. Materiales soporte orgánicos preferentes son los polioles reticulados, conteniendo grupos básicos, o los copolímeros del estireno, tal y como se emplean generalmente en la práctica como intercambiadores de aniones. Fundamentalmente son, sin embargo, adecuados todos los materiales soporte orgánicos, insolubles, de alto peso molecular, arbitrarios, que se obtuvieron por reacciones de polimerización o policondensación y que contienen grupos básicos, preferentemente aquellos de fórmulas

25





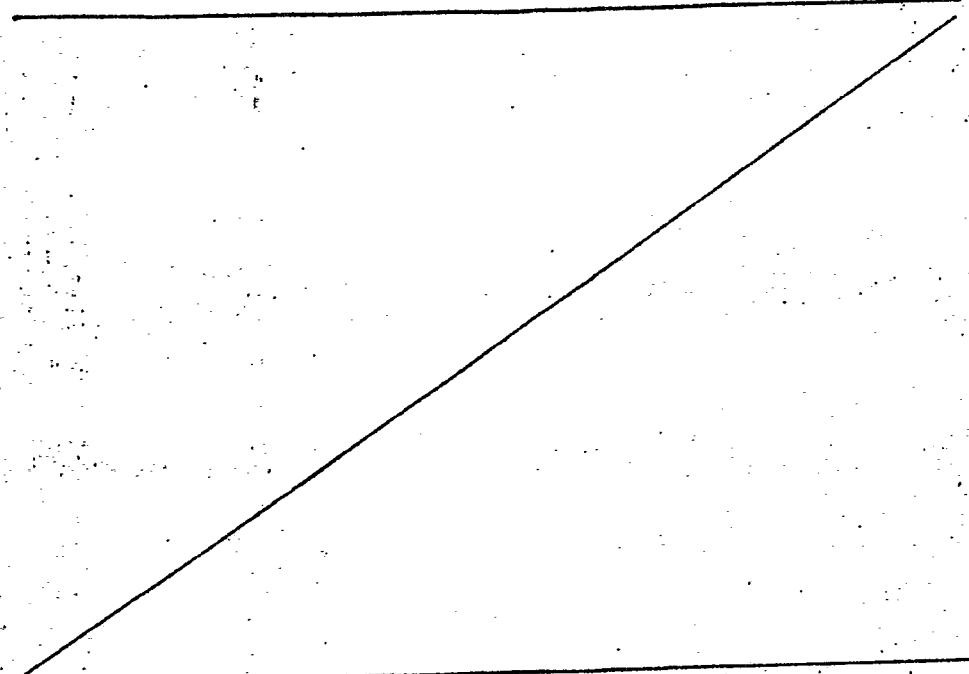
5. Materiales soporte orgánicos de alto peso molecular de las mas distintas composiciones químicas, que contienen tales grupos básicos, se describen detalladamente en la parte de los ejemplos. En la tabla 1 se han resumido una serie de intercambiadores de aniones usuales en el mercado, adecuados para el procedimiento de la presente invención.

10. Materiales soporte básicos adecuados según la presente invención son también las polietileniminas que se reticularon, por ejemplo, con 1,4-bis-(clorometil)-benceno, tal y como se describen, por ejemplo, en Die makromolekulare Chemie 128 (1969), 229 - 235 (No 3141).

15. Los materiales soporte a emplear con preferencia se componen de poliestireno que está reticulado con un 2 - 6 % en peso de benceno divinílico, preferentemente con un 4 - 5 % en peso de benceno divinílico.

20. Los materiales soporte contienen por miligramo, preferentemente, unos $20,5 \cdot 10^{17}$ hasta $10,3 \cdot 10^{17}$ de los grupos básicos arriba mencionados.

Los intercambiadores de iones mencionados en la tabla 1 se prepararon de la manera siguiente:

- I Según la patente US 3 006 866 (los grupos iónicos se introdujeron según el ejemplo 5 en el poliestireno del ejemplo 2).
 - II Según el ejemplo 6 de la patente US 3 006 866 pero empleando simultáneamente solo un 5 % en peso de benceno divinílico.
 - III Según el ejemplo 2 de la patente US 3 006 866.
 - IV Análogo al ejemplo 6 de la patente US 3 006 866; los grupos amino se cuaternizaron sin embargo sólo en un 10 %
 - V Según la patente US 3 725 313
 - VI Según el ejemplo 1 de la patente US 3 006 866, pero empleando simultáneamente solo un 5 % en peso de benceno divinílico
 - VII Según el ejemplo 2 de la patente US 3 006 866, pero empleando simultáneamente solo un 5 % en peso de benceno divinílico y sin bencina ligera.
-
- 

T A B L A

1

M a t r i z	Grupo iónico	Estructura del grano	Granulometría (mm)	Peso a grenel (g/l de resina es- ponjada)	Cepacidad total (mVal/cc de resina es- ponjada)
I	\oplus -N(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	macroporosa	0,3 - 1,5	660 - 700	1,2
II	\oplus -N(CH ₃) ₂ H	macroporosa	0,3 - 1,5	600 - 700	
III	\oplus -N(CH ₃) ₃	macroporosa	0,3 - 1,5	650 - 700	1,2
IV	\oplus -N(CH ₃) ₂ H	macroporosa	0,3 - 1,2	600 - 700	1,5
V	\oplus -NR ₂ H y \oplus -NR ₃	en forma de gel	0,3 - 1,2	unos 700	2,2
VI	\oplus -N(CH ₃) ₃	ningún macro- poro	0,3 - 1,2	680 - 750	1,6
VII	\oplus -N(CH ₃) ₃	ningún macro- poro	0,3 - 1,2	700 - 750	1,3

T A B L A I

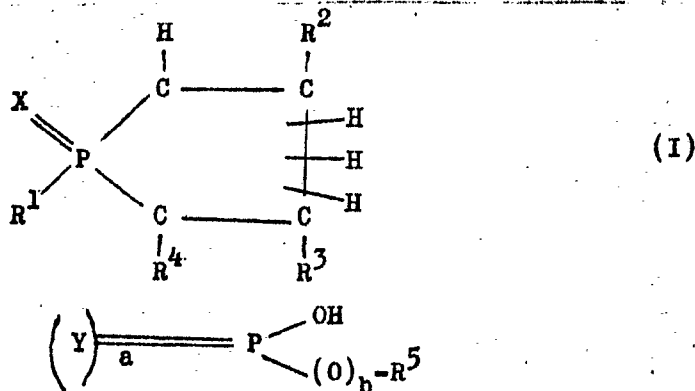
M a t e r i a	Grupo iónico	Estructura del grano	Gran
I	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_2CH_2CH_2OH \end{array}$	macroporosa	
II	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_2 \\ \\ H \end{array}$	macroporosa	
III	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_3 \end{array}$	macroporosa	
IV	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_2 \\ \\ H \end{array}$	macroporosa	
V	$\begin{array}{c} \oplus \\ -NR_2H \quad y \\ \oplus \\ -NR_3 \end{array}$	en forma de gel	
VI	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_3 \end{array}$	ningún macro- poro	
VII	$\begin{array}{c} \oplus \\ -N(CH_3)_3 \end{array}$	ningún macro- poro	

Granulometría (mm)	Peso a grenel (g/l de resina esponjada)	Capacidad total (mVal/cc de resina esponjada)
0,3 - 1,5	660 - 700	1,2
0,3 - 1,5	600 - 700	
0,3 - 1,5	650 - 700	1,2
0,3 - 1,2	600 - 700	1,5
0,3 - 1,2	unos 700	2,2
0,3 - 1,2	680 - 750	1,6
0,3 - 1,2	700 - 750	1,3

El catalizador de carbodiimidación de bajo peso molecular a anclar a la matriz de alto peso molecular ha de presentar grupos cargados en sentido opuesto a la matriz. Fundamentalmente son adecuados, para el procedimiento de la presente invención, los catalizadores de carbodiimidación arbitrarios, en si conocidos, que se hayan modificado por la incorporación de como mínimo un grupo iónico. Preferentemente se trabaja, como arriba se ha indicado, con catalizadores que contienen incorporados grupos ácido, por ejemplo, grupos carboxilo, ácido sulfónico, ácido fosfónico, etcétera. Debido a su sencilla obtención industrial son especialmente preferentes los óxidos fosfínicos, cíclicos modificados con agrupaciones ácido fosfónico, tiofosfónico y fosfínico.

Tales compuestos corresponden a la fórmula

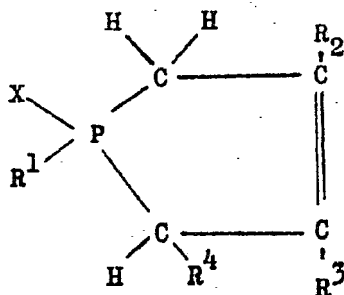
general



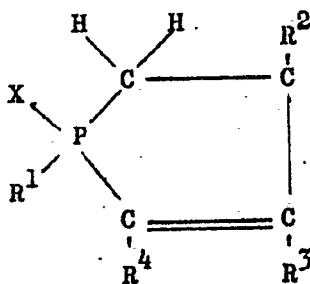
donde R^1 significa un resto alquilo, arilo o aralquilo, con hasta 14 átomos de C, en caso dado sustituido, preferentemente por halógeno, R^2 , R^3 , R^4 significan un resto C_1 - C_4 -alquilo, hidrógeno, cloro ó bromo, R^5 significa hidrógeno, un resto C_1 - C_{12} -alquilo y, si $b=0$, un resto C_6 - C_{12} -arilo, X, Y significan oxígeno o azufre y a, b = 0 ó 1.

Los compuestos de esta clase se pueden obtener en forma relativamente sencilla haciendo reaccionar óxidos fosfínicos cíclicos, de 5 miembros, de fórmulas generales

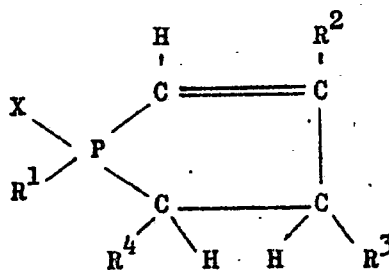
(II)



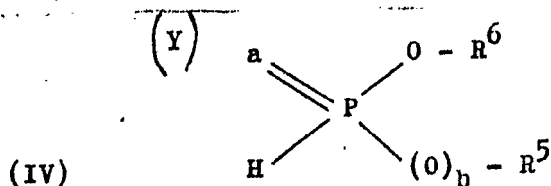
(IIIa)



(IIIb)



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y X tienen los mismos significados como en la fórmula I, con compuestos que contienen enlaces fósforo-hidrógeno, de la fórmula general



5 donde a, b, R⁵ e Y tienen el mismo significado indicado en la fórmula I y donde R⁶ significa un resto alquilo o hidrógeno, en presencia de iniciadores radicales, en si conocidos, o radiación energética a temperaturas desde unos 50°C hasta unos 300°C y, en caso dado, a continuación se saponifica.

Los productos de partida con las fórmulas estructurales generales II y III son conocidos o se pueden obtener según procedimientos conocidos (véase G.M. Kosolapoff, 10 L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1972 ff., Vol. 3, págs. 370 - 371, págs. 458 - 463 y Vol. 4, págs. 9 - 10, pág. 48). Ejemplos de tales óxidos fosfínicos insaturados, de 5 miembros, cuyos enlaces dobles se pueden encontrar tanto en la posición 2,3 como 3,4, son, 15 por ejemplo:

- 1-metil-1-oxofosfolina
- 1-etil-1-oxofosfolina
- 1-butil-1-oxofosfolina
- 1-(2-etilhexil)-1-oxofosfolina
- 20 1-metil-1-tiofosfolina
- 1-(2-cloroetil)-1-oxofosfolina
- 1-fenil-1-oxo-fosfolina
- 1-p-tolil-1-oxofosfolina
- 1-clorometil-1-oxofosfolina
- 25 1,3-dimetil-1-oxofosfolina
- 1,2-dimetil-1-oxofosfolina
- 1-metil-3-cloro-1-oxofosfolina

1-metil-3-bromo-1-oxofosfolina
1-clorofenil-1-oxofosfolina
1,3,4-trimetil-1-oxofosfolina
1,2,4-trimetil-1-oxofosfolina
5 1,2,2-trimetil-1-oxofosfolina
1-fenil-1-tiofosfolina
1-fenil-3-metil-1-oxofosfolina
1-fenil-2,3-dimetil-1-oxofosfolina.

Como compuestos de fósforo-hidrógeno se
10 pueden emplear según la presente invención, por ejemplo,
los siguientes:

dimetilfosfito
dietilfosfito
di-iso-propilfosfito
15 di-n-propilfosfito
di-i-butilfosfito
di-n-octilfosfito
di-decilfosfito
metil-etilfosfito
20 éster metílico de ácido metanofosfonoso
éster etílico de ácido metanofosfonoso
éster n-butílico de ácido metanofosfonoso
éster metílico de ácido etanofosfonoso
éster 2-etilhexílico de ácido etanofosfonoso
25 éster metílico de ácido bencenofosfonoso
éster i-propílico de ácido bencenofosfonoso
óxido dimetilfosfínico
óxido metiletilfosfínico
óxido di-n-butilfosfínico
30 óxido metilfenilfosfínico

- óxido difenilfosfínico
dimetiltiofosfito
dietiltiofosfito
di-*i*-butil-tiofosfito
- 5 éster metílico de ácido metanotiofosfonoso
sulfuro dimetilfosfínico
dimetilfosfina
dietilfosfina
difenilfosfina
- 10 metilfenilfosfina
dibutoxifosfina
metilfosfina
etilfosfina
fenilfosfina
- 15 Como iniciadores de la reacción entran en consideración los formadores de radicales activos en la zona de temperaturas entre 50 y 300°C, ante todo, los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos alifáticos, así como la radiación energética, por ejemplo, los peróxidos dialquili-
- 20 cos, tales como peróxido di-*terc.*butílico, los peróxidos dialcíclicos, tales como peróxido dibenzoílico, peróxido *p*-clorobenzoílico, peróxido 2,4-diclorobenzoílico, peróxido succínico, peróxido nonanoílico, peróxido lauroílico, los peroxi-
- 25 ésteres, tales como peroxoato *terc.*butílico, perisobutirato *terc.*butílico, peracetato *terc.*butílico, perbenzoato *terc.*butílico, perpivalato *terc.*butílico, así como los peroxicetales y percarbonatos, azoisobutironitrilo, azo-bis-isobutanol-
- 30 di-acetato, así como también radiación ultravioleta, radiación con rayos X y rayos Gamma. Otros formadores de radicales equivalentes le son conocidos a los especialistas, su apti-

tud se puede comprobar fácilmente, en caso dado, mediante simples ensayos previos.

5 La reacción de los participantes en la reacción se efectúa generalmente goteando óxido fosfínico insaturado de 5 miembros en una proporción molar de aproximadamente
10 1 : 0,1 hasta 1 : 1 al compuesto de fósforo-hidrógeno presentado. No se precisa de un disolvente, pero en caso deseado se puede utilizar un disolvente inerte. El formador de radicales se emplea en una cantidad de 0,1 a 20 moles-%, preferentemente
15 de 0,5 a 5 moles-%, referido al óxido fosfínico cíclico, sin saturar, de 5 miembros y se alimenta a la mezcla de reacción simultáneamente con este último. Antes de su empleo, el formador de radicales se puede disolver tanto en un disolvente inerte como también en uno de los reactantes. Sin embargo,
20 también es posible mezclar los participantes en la reacción con poco ó ningún formador de radicales y después calentar la mezcla a la temperatura de reacción. Al alcanzarse la temperatura de reacción se le agrega entonces a la mezcla el formador de radicales que a esta temperatura debe tener un tiempo de valor medio suficientemente corto, de vez en cuando y en porciones.

Las temperaturas de reacción ascienden a unos 50 hasta 300°C, preferentemente a 100 - 200°C. La reacción precisa según el tamaño de la preparación y según la forma de
25 llevar la reacción desde 0,5 hasta 30 horas; la duración de la reacción se puede variar entre amplios límites.

Preferentemente, la reacción se efectúa a presión normal, pero también es posible trabajar a presión más alta o más reducida; la atmósfera puede estar compuesta de
30 aire o de un gas inerte.

Los productos de reacción se saponifican a continuación parcial o totalmente, tal y como se desprende de los ejemplos, y después se aplican sobre la matriz insoluble, de alto peso molecular, que contienen grupos básicos, donde se fijan bajo desarrollo de enlaces iónicos. Como los óxidos fosfolínicos acidamente sustituidos son hidrosolubles se puede cargar la matriz en forma muy sencilla con las moléculas del catalizador mediante agitación en medio acuoso o en forma continua en una columna.

Según la presente invención se emplean con especial preferencia los isómeros ácidos 1-metil-1-oxo-fosfolan-fosfónicos, 1-metil-1-oxo-fosfolan-fosfínicos, 1-metil-1-tio-fosfolan-fosfónicos y 1-metil-1-oxo-fosfolan-tiofosfónicos.

Con ayuda de los catalizadores de la invención se pueden carbodiimidizar fundamentalmente poliisocianatos arbitrarios alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilen-diisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (publicación alemana DAS 1 202 785, patente US 3 401 190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isóme-

ros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-
diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-
polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por con-
densación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y
5 se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430
y 848 671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según
la patente americana 3 454 606, arilpoliisocianatos perclora-
dos, tal y como se describen en la publicación alemana DAS
1 157 601 (patente US 3 277 138), los poliisocianatos que
10 llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la
patente alemana 1 092 007 (patente US 3 152 162), los diiso-
cianatos, tal y como se describen en la patente US 3 492 330,
los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como
se describen, por ejemplo, en la patente británica 994 890,
15 en la patente belga 761 626 y en la solicitud de patente ho-
landesa publicada 7 102 524, los poliisocianatos que llevan
grupos isocianurato, tal y como se describen en la patente US
3 001 973, en las patentes alemanas 1 022 789, 1 222 067 y
1 027 394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1 929
20 034 y 2 004 048, los poliisocianatos que llevan grupos ureta-
no, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente bel-
ga 752 261 o en la patente US 3 394 164, los poliisocianatos
que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana
1 230 778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal
25 y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana
1 101 394 (patentes US 3 124 605 y 3 201 372) así como en la
patente británica 889 050, los poliisocianatos obtenidos por
reacciones de telomerización, tal y como se describen, por
ejemplo, en la patente US 3 654 106, los poliisocianatos que
30 llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en

las patentes británicas 965 474 y 1 072 956, en la patente US 3 567 763 y en la patente alemana 1 231 688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1 072 385, así como los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3 455 883,

También es posible emplear los residuos de la destilación, que llevan grupos isocianato, que se obtienen en la obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos anteriormente mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos anteriormente mencionados.

Poliisocianatos aromáticos preferentes según la presente invención son: 2,4-toluilendiisocianato, 2,6-toluilendiisocianato y las mezclas arbitrarias de estos isómeros, m-fenilendiisocianato, p-fenilendiisocianato, así como las soluciones aproximadamente al 10 - 45 % en peso de los productos de biuretización, alofanatización, uretanización, trimerización y dimerización de estos poliisocianatos en poliisocianatos monómeros, especialmente en toluilendiisocianato monómero.

También tienen preferencia las mezclas de los mencionados poliisocianatos monómeros, especialmente toluilendiisocianato, con aproximadamente un 5 - 95 % en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, que se pueden carbodiimidizar muy selectivamente sin reacción del 4,4'-diisocianatodifenilmetandiisocianato. Ya mediante pequeñas proporciones del toluilendiisocianato carbodiimidizado se licuefica el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, que cristaliza a temperatura ambiente inesperadamente a una mezcla estable al almacenamiento.

De entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos tienen preferencia el tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, díciclohexilmetandiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, diisocianatos de éster de lisina, m- y p-xililendiisocianato, ó bien las soluciones de sus productos de biuretización y dimerización en los correspondientes poliisocianatos monómeros, donde, también debido a la eficacia selectiva de los catalizadores las partes de alto peso molecular prácticamente no son carbodiimidizadas, por lo que no se presentan reticulaciones ni el fuerte crecimiento de la viscosidad que esto implica.

Naturalmente también se pueden carbodiimidizar monoisocianatos. Monoisocianatos adecuados con, por ejemplo, metilisocianato, etilisocianato, propilisocianato, isopropilisocianato, n-butilisocianato, n-hexilisocianato, α -clorohexilisocianato, fenilisocianato, toilisocianato, p-clorofenilisocianato, 2,4-diclorofenilisocianato y trifluorometil-fenilisocianato. Con los catalizadores de la presente invención también estos monoisocianatos se pueden carbodiimidizar selectivamente en mezcla con poliisocianatos de mayor peso molecular y emplear así, por ejemplo, para la licuefacción de 4,4'-diisocianatodifenilmetano sin que aquí reaccione simultáneamente el 4,4'-diisocianatodifenilmetano (a pesar de los grupos NCO extremadamente reactivos).

La carbodiimidización de estos mono- y poliisocianatos ó bien de sus mezclas, se efectúa, según la presente invención poniendo los isocianatos - en caso dado disueltos en disolventes inertes, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, decalina, dimetilforma-

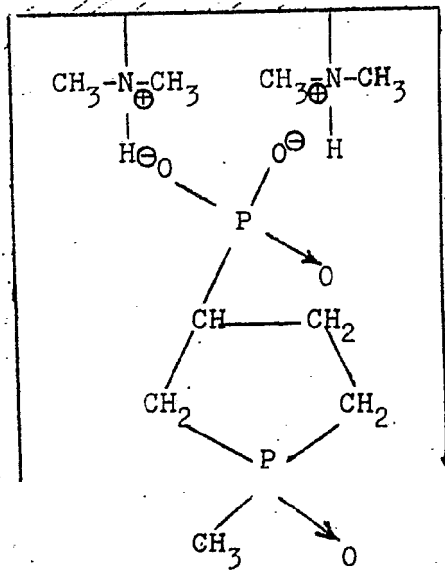
mida, dimetilacetamida, acetato de butilo, tetraclorocarbono, tricloroetileno, tetrametilúrea - en contacto con, preferente-
mente 0,2 a 10 % en peso, con especial preferencia, 1 a 4 %
en peso, de la matriz cargada con las moléculas de cataliza-
5 dor (referido al isocianato) a temperaturas entre unos 50 y
200°C, preferentemente 130 a 185°C y, en caso dado, bajo
presión. Esto se realiza, en la forma mas sencilla, introdu-
ciendo el catalizador bajo agitación en los isocianatos lí-
quidos o bien disueltos y, después de alcanzar el grado de
10 carbodiimidación deseado, retirándole de nuevo por decanta-
ción o filtración. El grado de reacción se puede seguir fá-
cilmente mediante medición del volumen del CO₂ que se forma
durante la reacción de carbodiimidación. Los catalizadores de
la presente invención se pueden volver a emplear por regla ge-
15 neral más de 5 a 10 veces sin que pierdan su eficacia. Natural-
mente también es posible hacer que la carbodiimidación se des-
arrolle en forma continua en una columna siempre y cuando me-
diante una disposición adecuada se cuide de una evacuación sin
impedimento del CO₂ que se forma en la reacción.

20 Por numerosas comprobaciones analíticas de
las variaciones químicas de la molécula del catalizador du-
rante la reacción de carbodiimidación se puede deducir que
los óxidos de fosfina fijados a la matriz a través de enlaces
iónicos, en una primera etapa de reacción, primeramente se
25 transforman en derivados de fosfinimina, después de lo cual
por adición de una ulterior molécula de isocianato intermedia-
riamente se forma un anillo de cuatro miembros que, finalmente,
bajo formación de nuevo simultáneamente del grupo óxido fos-
fínico, se descompone en la carbodiimida. El desarrollo de la
30 reacción está representado como ejemplo en el esquema de la

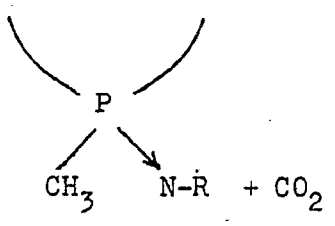
siguiente Figura 1:

Figura 1

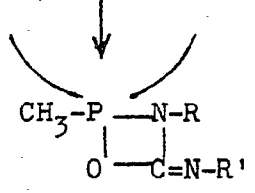
Matriz de alto peso molecular



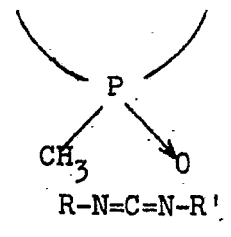
(1) + R-NCO



(2) + R'-NCO



(3)



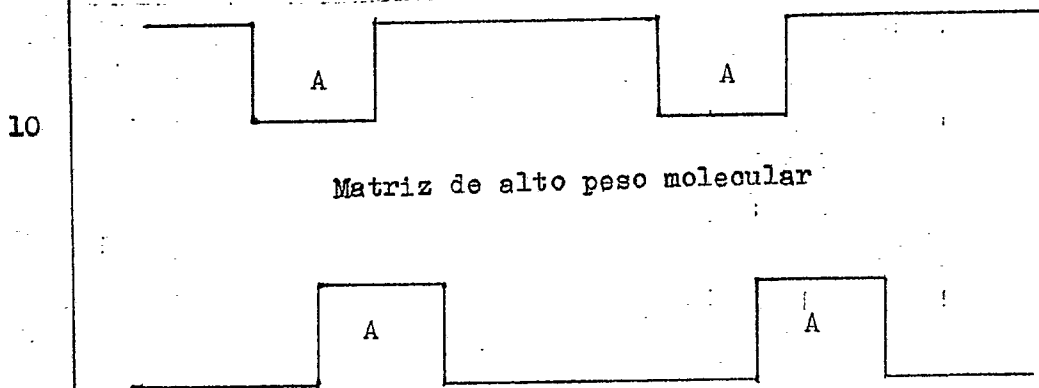
En la Figura 1, R y R' pueden ser iguales o diferentes y representan restos tal y como se forman por la eliminación de un grupo NCO de un mono- ó poliisocianato orgánico.

5 Técnicamente es especialmente interesante, como ya se ha mencionado el que el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, sus isómeros y homólogos polinucleares de alto peso molecular, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación, bajo condiciones de reacción adecuadas (granulometría y porosidad del catalizador, 10 temperatura y en caso dado disolvente) puedan servir como "disolvente" prácticamente inerte para la carbodiimidación de monoisocianatos y poliisocianatos de bajo peso molecular, ya que por razones estéricas no son capaces de difundir en 15 los lugares activos de la matriz del catalizador. Lo mismo vale también para otros poliisocianatos aromáticos de mayor peso molecular, por ejemplo, para difenilmetandiisocianatos sustituidos, diisocianatodifeniléteres, los productos de hidrogenación de los difenilmetandiisocianatos, para l-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, etc. Los 20 catalizadores de la presente invención se pueden ajustar tan selectivamente que se logra, en mezcla con tales poliisocianatos, carbodiimidizar selectivamente en la matriz del catalizador, también en cantidades muy pequeñas, por ejemplo, fenilisocianato, hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, lisinmetiléster-isocianato, ω-clorohexilisocianato ó 25 los toluilendiisocianatos.

La selectividad de los catalizadores según la presente invención en la formación de las carbodiimidadas 30 recuerda la función de las enzimas en el desarrollo de reac-

5 ciones biológicas. Esto se debe evidentemente a que según el tamaño de los poros, el número de poros y el grado de reticulación de la matriz de alto peso molecular los mono- o bien poliisocianatos solo se pueden difundir en "los centros activos" hasta un tamaño determinado de molécula, o bien encajar en los huecos de la matriz con centros activos "A", tal y como se ha representados esquemáticamente en la Figura 2, y de esta manera alcanzar el centro activo con sus grupos NCO.

Figura 2



15 También las diisocianatocarbodiimidas ó bien las triisocianatouretoniminas formadas en la primera etapa de la reacción de carbodiimidación, que se forman por adición de otra molécula de diisocianato a la diisocianatocarbodiimida ya se difunden muy mal en los centros activos de la matriz del catalizador debido a su tamaño de molécula. Por esta razón se logran altos grados de carbodiimidación y a pesar de esto la obtención de productos de procedimiento de muy baja viscosidad.

20 En relación con esto séase señalada nuevamente la posibilidad técnicamente de especial interés, de transformar pequeñas cantidades de mono- o bien diisocianatos de

peso molecular comparativamente bajo (preferentemente toluilendiisocianato) en poliisocianatos cristalinos a temperatura ambiente (por ejemplo, diisocianatodifenilmetano o naftilendiisocianato) selectivamente en diisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, que entonces adicionan una ulterior molecula de poliisocianato bajo desarrollo de estructuras uretonimina. Ya en proporciones relativamente pequeñas (3 a 12 % en peso, preferentemente 4 a 8 % en peso) conducen estos carbodiimidopoliisocianatos o bien uretoiminopoliisocianatos a una licuefacción del poliisocianato cristalino en estado puro.

Debido a la selectividad de los catalizadores de la presente invención también es posible transformar en las mezclas de poliisocianatos modificadas, técnicamente interesantes (preferentemente aquellas a base de poluilendiisocianato), que contienen poliisocianatos que llevan grupos isocianurato y/o alofanato y/o biuret u/o uretano, a pesar de la alta funcionalidad de estos poliisocianatos modificados, mas de un 2% en peso de los diisocianatos "monómeros" presentes en tales mezclas en las diisocianatocarbodiimidadas o bien triisocianatouretoniminas sin, por ello, obtener productos reticulados. Este es un resultado especialmente sorprendente, ya que la catálisis "homogénea" con ayuda de los óxidos de fosfolina usuales conducirían inmediatamente también a una reticulación de los poliisocianatos modificados altamente funcionales.

Como ya se ha explicado, la selectividad de los catalizadores de alto peso molecular según la presente invención depende en primer lugar de la porosidad y del tamaño de partícula de la matriz que, en forma en si conocida, se puede graduar den-

tro de amplio límites mediante la selección adecuada de los componentes de partida (en los poliestirenos que llevan grupos aniónicos, por ejemplo, por variación de las proporciones cuantitativas entre estireno y divinilbenceno). Además es posible variar la selectividad del catalizador mediante adición de un disolvente adecuado en el cual se esponje la matriz (por ejemplo, xileno en el caso de una matriz de poliestireno). Naturalmente también es posible aumentar la eficacia de los catalizadores mediante aumento de la temperatura. Según aumenta la temperatura actúa por lo tanto un catalizador primeramente muy selectivo respecto a los isocianatos con cada vez mayores dimensiones moleculares (véase el ejemplo 23). La selectividad de una matriz determinada, cargada con catalizador de carbodiimidación se puede determinar muy fácilmente por el especialista a base de una simple serie de ensayos poniendo la matriz del catalizador en contacto con distintos mono- y poliisocianatos variando la temperatura. Si, y que rápidamente se desarrolla la reacción de carbodiimidación, se puede apreciar muy sencillamente por medición del dióxido de carbono que se desarrolla durante la reacción.

Naturalmente, según la presente invención no es imprescindible emplear catalizadores de alto peso molecular de efecto selectivo, pues es sin más posible mezclar los mono- y/o poliisocianatos carbodiimidizados (en caso dado solo parcialmente) obtenidos según la presente invención ulteriormente con otros poliisocianatos. También de esta manera se pueden obtener mezclas estables al almacenamiento de poliisocianatos de alto y/o bajo peso molecular con carbodiimidas o bien uretoniminas de alto y/o de bajo peso molecular que en caso dado lleven grupos isocianato.

Como los catalizadores de carbodiimidación de la presente invención, contrario a los catalizadores hasta ahora conocidos, se pueden retirar totalmente después de la reacción, se pueden preparar en principio mezclas con un contenido arbitrario de grupos carbodiimida. Según la presente invención tienen sin embargo preferencia las mezclas que contienen aproximadamente un 3 hasta 70 % en peso, con especial preferencia un 10 hasta 60 % en peso de carbodiimidas o bien policarbodiimidas o bien uretoniminas. De especial importancia industrial son las siguientes mezclas de poliisocianato/carbodiimida:

- a) La mezcla de 100 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 1,5-naftilendiisocianato y 5 a 30 partes en peso de diisocianatocarbodiimidas del toluilendiisocianato o bien de las correspondientes triisocianatouretoniminas.
- b) Las mezclas de 100 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 1,5-naftilendiisocianato y 10 hasta 30 partes en peso de carbodiimidas del fenilisocianato, hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, ciclohexilisocianato o tolilisocianato, o bien de sus uretoniminas.
- c) Las mezclas de 100 partes en peso de toluilendiisocianato y 5 a 30 partes en peso de fenilisocianato o tolilisocianato carbodiimidizado, o bien de sus uretoniminas.
- d) La mezcla de 100 partes en peso de toluilendiisocianato modificado que contiene un 10 a 40 % en peso de biuret-, alofanato-, uretano- o isocianurato-poliisocianato a base de toluilendiisocianato, y 10 a 20 partes en peso de toluilendiisocianatocarbodiimida o bien de la correspondiente

trisisocianatouretonimina.

- 5 e) La mezcla de 100 partes en peso de biuret poliisocianatos del hexametilendiisocianato (preferentemente los productos de reacción de 1 mol de agua y aproximadamente 2 a 3 moles de hexametilendiisocianato) y 10 a 30 partes en peso de la carbodiimida de hexametilendiisocianato o bien de los correspondientes uretonimin poliisocianatos.
- 10 f) Las mezclas de 100 partes en peso de α, ω -diisocianato-prepolímeros de 1 mol de α, ω -dihidroxipoliésteres ó -poliésteres de la clase descrita mas adelante y 1,4 a 2,5, preferentemente 1,6 a 2 moles de toluilendiisocianato, diisocianatodifenilmetano ó hexametilendiisocianato y 5 a 30 partes en peso de carbodiimidas, o bien carbodiimido-diisocianatos ó bien los correspondientes uretonimin poliisocianatos de fenilisocianato, toluilisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato ó toluilendiisocianato.
- 15

Las carbodiimidas que llevan en caso dado grupos isocianato, preparados con los catalizadores de la invención, y sus soluciones en poliisocianatos libres de grupos carbodiimida, son valiosos productos de partida para el procedimiento de poliadición de diisocianato y se pueden emplear para la obtención de los más distintos materiales sintéticos, duros hasta elásticos, en caso dado celulares, para la fabricación de lacas, revestimientos, recubrimientos, láminas y cuerpos conformados.

20

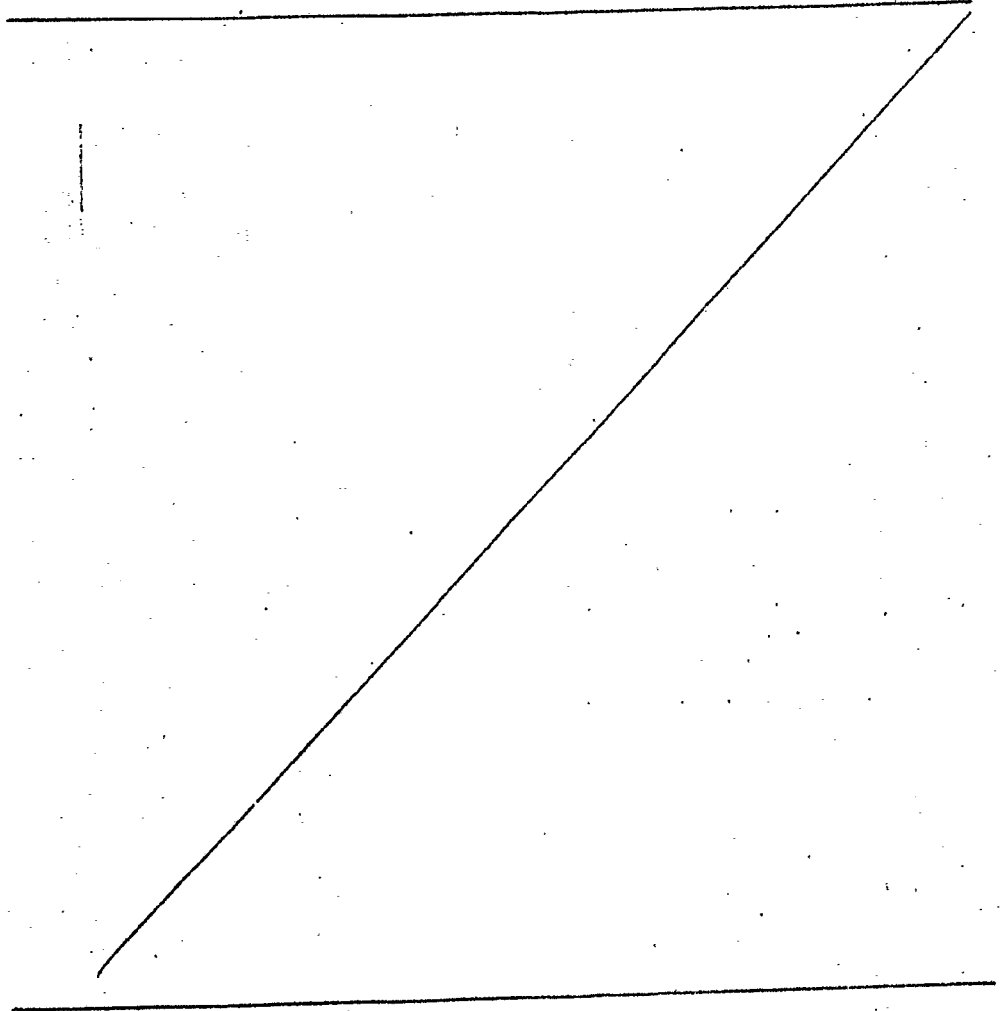
25 Los poliuretanos obtenidos de esta manera contienen firmemente incorporados en la molécula del polímero grupos carbodiimida o bien uretonimina (= grupos carbodiimida enmascarados), que al mismo tiempo representan agentes protectores contra el

30 envejecimiento con respecto a la hidrólisis de los enlaces

éster y además reducen la inflamabilidad de los materiales sintéticos.

La obtención de los poliuretanos se logra en forma en si conocida por reacción de mezclas de poliisocianato con compuestos de alto y, en caso dado, también de bajo peso molecular, que presentan como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos.

Los ejemplos a continuación sirven para la explicación de la presente invención. Donde no se indique otra cosa, las indicaciones de cantidad se han de entender como partes en peso o bien porcentos en peso.



Ejemplo 1

Obtención del éster dimetilico del ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico

5 En un matraz de vidrio de 1 litro de capacidad se gotean a 550 g de dimetilfosfito, bajo intensa agitación, a una temperatura de 113 a 115°C en el transcurso de una hora en total 117 g de una mezcla aproximadamente 1:1 de 1-metil-1-oxofosfolina-2 y 1-metil-1-oxofosfolina-3. Simultáneamente se introduce, repartida en el transcurso de la reacción, una
10 suspensión de 8 g de peróxido dibenzóilico en aceite de silicona. Todos los materiales empleados se han liberado mediante repetidas evacuaciones y ventilado con nitrógeno de los restos de oxígeno.

15 Terminada la reacción se separa por destilación, primeramente, en vacío, el dimetilfosfito, después, la parte de la 1-metil-1-oxofosfolina sin reaccionar (81 g), que se compone de partes aproximadamente iguales de los dos isómeros. En la destilación del residuo se obtienen 28 g de un
20 aceite casi incoloro (p.eb. 0,5: 185 - 190°C) que solidifica a una pulpa cristalina blanca que vuelve a licueficar entre 40°C y 55°C.

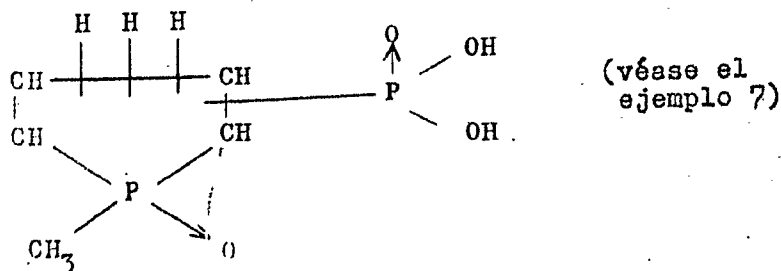
Análisis: $C_7H_{16}O_4P_2$

calculado: 27,4 % P 37,2 % C 7,1 % H

hallado: 28,0 % P 36,8 % C 7,0 % H

25 Después del análisis cromatográfico de gas se aprecian 4 isómeros distintos.

La saponificación ácida de este compuesto conducen a los ácidos 1-metil-1-oxofosfolanfosfónicos isómeros de la constitución idealizada



5 Estos isómeros se pueden fijar en solución acuosa o en disolventes orgánicos indiferentes en alto rendimiento (30 - 50 % en peso) en matrices insolubles básicas bajo formación de sal poliamínica o bajo neutralización en hidroxilapatitas.

Ejemplo 2

Obtención de éster dimetílico de ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico

10 A 5.500 g de dimetilfosfito se gotean a 110 - 115°C, bajo agitación, en el plazo de 4 horas 2.900 g de 1-metil-1-oxofosfolina (mezcla de isómeros como en el ejemplo 1) y 200 g de peroctoato terc.butílico, disueltos en 750 cc de dimetilfosfito. La reacción se desarrolla bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de separar por destilación el dimetilfosfito en exceso y el óxido fosfolínico sin reaccionar (170 g) quedan 5.250 g de éster dimetílico de ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico (93 % de la teoría) como residuo que solidifica a 50 - 60°C.

15

20

Análisis:	$C_7H_{16}O_4P_2$		
calculado:	27,4 % P	37,2 % C	7,1 % H
hallado:	27,2 % P	37,0 % C	7,0 % H

Ejemplo 3

Obtención de éster dietílico de ácido l-metil-l-oxofosfolan-
fosfónico

5 1.380 g de dietilfosfito se calientan bajo
nitrógeno a 160°C. A esta temperatura se gotean simultanea-
mente 348 g de l-metil-l-oxofosfolina y 18 g de peróxido terc.
butílico en el plazo de 2 horas en la mezcla de reacción in-
tensamente agitada. El dietilfosfito sin reaccionar se separa
por destilación en vacío. Como residuo quedan 755 g de un lí-
10 quido amarillo que, según el análisis elemental y el espectro
RMN tiene la constitución de un éster dietílico de ácido l-
metil-l-oxofosfolan-fosfónico. La sustancia se puede destilar
a 220 - 225°C/1 Torr, presentandose una ligera descomposición.

Análisis: $C_9H_{20}O_4P_2$

15 calculado: 24,4 % P 42,5 % C 7,9 % O
hallado: 24,2 % P 42,8 % C 7,8 % H

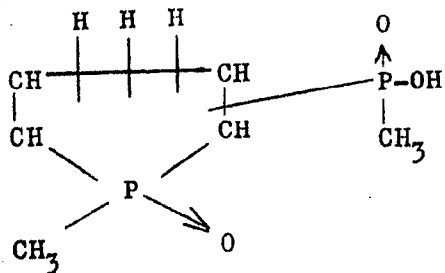
Ejemplo 4

Obtención de éster metílico de ácido l-metil-l-oxofosfola-
nilmetilfosfínico

20 A 282 g de éster metílico de ácido metanofosfo-
noso libre de oxígeno se gotean bajo agitación a 120°C en
total 115 g de l-metil-l-oxofosfolina simultaneamente con 6 g
de peroctoato de terc.butilo en 30 g de éster metílico de áci-
do metanofosfonoso. La duración de la reacción asciende a 90
25 minutos. Por destilación se separan el éster de metilo de áci-
do metanofosfonoso en exceso y poca l-metil-oxofosfolina. El
residuo de 205 g de éster metílico de ácido l-metil-l-oxofos-

folanilmetilfosfínico se destila para su purificación en vacío (p.eb.₁: 210 - 220°C) y da 186 g de producto puro que muy lentamente solidifica a cristales en forma de estrella que licuefican de nuevo a partir de 70°C. La saponificación ácida conduce a ácidos l-metil-l-oxofosfolanilmetilfosfínicos isó-

5 meros de la constitución idealizada



Ejemplo 5

Obtención de éster dimetílico de ácido l-metil-tiofosfolan-

10 fosfónico

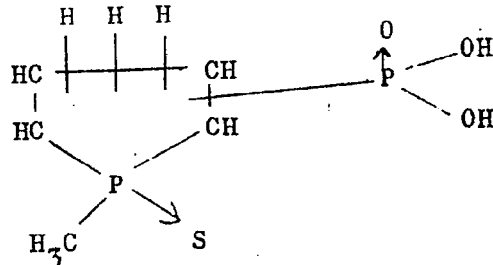
A 550 g de dimetilfosfito se gotean bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 115 - 120°C, en el transcurso de una hora, 132 g de l-metil-l-tiofosfolina. En el mismo periodo de tiempo se introducen 10 g de peroctoato

15 de terc.butilo en 40 cc de dimetilfosfito. Mediante destilación hasta 130°C de temperatura en el pié/ 1 mm Hg se recupera el dimetilfosfito en exceso y una parte de la l-metil-l-tiofosfolina sin reaccionar. El residuo (148 g) se compone de éster dimetílico de ácido l-metil-l-tiofosfolanfósfnico, im-

20 purificado con aproximadamente un 10 % de l-metil-l-tiofosfolina. Disolviendo en 500 cc de agua y extrayendo con 40 cc de tricloroetileno se obtiene una solución acuosa, libre de l-metil-l-tiofosfolina, de la que se pueden volver a extraer

118 g de éster dimetílico de ácido 1-metil-1-tiofosfolanfós-fónico con cloroformo. La saponificación ácida de este compuesto conduce a los ácidos 1-metil-1-tiofosfolanfós-fónicos isómeros de la constitución idealizada

5



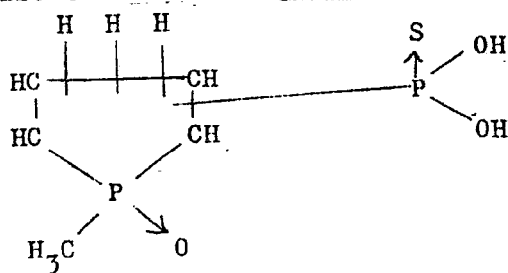
Ejemplo 6

Obtención de éster dimetílico de ácido 1-metil-1-oxofosfolantiofosfónico

10 A 132 g de dimetiltiofosfito se gotean bajo agitación en una atmósfera de nitrógeno simultáneamente 58 g de 1-metil-1-oxofosfolina y 3 g de peroctoato de terc.butilo en 5 cc de 1-metil-1-oxofosfolina. La temperatura de reacción asciende a 120 - 125°C. Después de separar por destilación el dimetiltiofosfito y una pequeña cantidad de 1-metil-1-oxo-

15 fosfolina quedan 121 g de éster dimetílico de ácido 1-metil-1-oxofosfolantiofosfónico que, al enfriar, solidifica cristalinamente. Los cristales incoloros se vuelven líquidos a partir de 80°C. La saponificación ácida de este compuesto conduce a los isómeros de la constitución

20



Ejemplo 7

Obtención de ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico

226 g de éster dimetílico de 1-metil-1-oxo-
fosfolanfosfónico se calientan con 500 g de agua y 300 g de
5 ácido clorhídrico al 36 % durante 3 horas hasta hervir. Por
destilación se separan cloruro metilénico y metanol. Después
se evapora en vacío y en total se recoge 6 veces con 200 g
de agua y se vuelve a evaporar. Después de que en el residuo
ya no se aprecie ningún cloruro más queda el ácido 1-metil-
10 1-oxofosfolanfosfónico puro. Peso equivalente hallado: 98,2 ;
calculado: 99.

En forma análoga se puede efectuar también la
saponificación de los compuestos de los ejemplos 3 - 6. La
carga de las matrices básicas con los ácidos libres se efec-
15 tua según las variantes de procedimiento de los ejemplos 8 -
13.

Ejemplo 8 (II de la tabla 1)

Este ejemplo y los ejemplos 9 - 13 a continua-
ción describen representativamente el gran número de las po-
sibles formas de procedimiento para la fijación iónica de
20 los catalizadores en matrices básicas insolubles.

200 cc de un intercambiador de aniones usual
en el mercado, regenerado con lejía sódica, así llamado debil-
mente básico, a base de poliestireno con grupos $-N-(CH_3)_2$ se
25 tratan en una columna con 30 g de ácido 1-metil-1-oxofosfolan-
fosfónico en 300 cc de agua. La resina intercambiadora tiene
una estructura macroporosa y una capacidad total de 1,9 val/l.
La resina cargada con ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico se

lava ulteriormente con 3 litros de agua y después se seca a 90°C en vacío. La resina intercambiadora secada contiene aproximadamente un 30 % en peso de ácido l-metil-l-oxofosfolanfosfónico.

5 Ejemplo 9 (III de la tabla 1)

Se repite el ejemplo 8 con 300 cc de un intercambiador de aniones macroporoso, fuertemente básico, usual en el mercado, a base de poliestireno con una capacidad total de 1,2 val/l y grupos trimetilamónicos. Se obtiene una resina con aproximadamente un 20 % en peso de ácido l-metil-l-oxofosfolanfosfónico.

15 Ejemplo 10 (I de la tabla 1)

500 cc de resina intercambiadora fuertemente básica, regenerada con lejía sódica, a base de poliestireno, se mezclan con 71 g de ácido l-metil-l-oxofosfolanfosfónico como solución al 14 % en agua. La resina tiene una estructura macroporosa, una capacidad total de 1,2 val/l y posee iones dimetil-hidroxi-etilamónicos como grupos de anclaje en la fase sólida. Después de un tiempo de contacto de 30 minutos se lava la resina cargada tres veces, cada una con 1 litro de agua y después se seca en vacío. Se han ligado unos 30 g de ácido l-metil-l-oxofosfolanfosfónico en 100 g de resina secada.

20 Ejemplo 11 (V de la tabla 1)

25 500 cc de un intercambiador en forma de gel, medianamente básico, a base de un policondensado de epíclorohidrina y trietilentaítramina, que además de grupos dimetilami-

na también tiene ligados en la fase sólida grupos trimetil-
amonio, se regeneran con lejía sódica y se lavan neutro con
agua. El intercambiador con una capacidad total de 2,2 val/l
se pone en contacto con 600 cc de una solución acuosa al 18 %
5 de ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico, que aún contiene
0,16 moles de ácido clorhídrico. Después de un tiempo de con-
tacto de 2 horas se retira la fase acuosa y la fase acuosa se
lava aún cuatro veces, cada una con 1 litro de agua y des-
pués se seca en vacío. El preparado seco contiene un 36 % de
10 ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfónico.

Ejemplo 12 (III de la tabla 1)

En igual forma como descrito en el ejemplo 9
se carga el intercambiador de aniones macroporoso, fuertemen-
te básico, que contienen iones trimetilamónicos como grupos
15 de anclaje, en lugar de con ácido 1-metil-1-oxofosfolanfosfó-
nico con

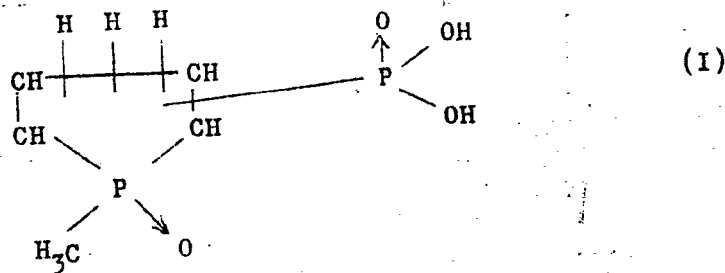
- a) ácido 1-metil-1-oxo-fosfolan-fosfónico
- b) ácido 1-metil-1-tio-fosfolan-fosfónico
- c) ácido 1-metil-1-oxo-fosfolan-tiofosfónico.

20 Se fijan así:

- a) : 32 partes en peso sobre 68 partes en peso de la matriz
- b) : 29 partes en peso sobre 71 partes en peso de la matriz
- c) : 27 partes en peso sobre 73 partes en peso de la matriz.

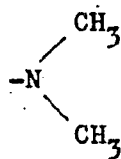
Ejemplo 13

25 Si se procede como descrito en el ejemplo 8
se pueden fijar sobre distintas matrices básicas de diferen-
te porosidad, que actúan como intercambiadoras de aniones
las siguientes cantidades en peso de



a través de grupos de sal amónica cuaternaria:

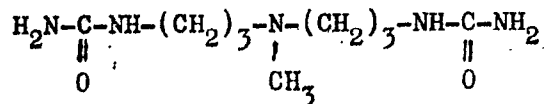
- 5 A) Sobre 64 partes en peso de un intercambiador de aniones en forma de gel, medianamente básico, a base de una resina de fenol-formaldehído, que tiene una porosidad reducida y contiene



10 como grupo de anclaje, se fijan unas 36 partes en peso del compuesto (I). La resina se preparó de la manera siguiente: primeramente se condensaron 1 mol de fenol y 3 moles de formaldehído en 500 partes en volumen de agua a un pH de 1 con ácido clorhídrico como catalizador a 80°C, después, en una 15 segunda etapa, con 1,5 moles de paraformaldehído y ácido clorhídrico gaseoso se clorometiló según métodos conocidos en 500 partes en volumen de tetraclorocarbono, bajo reflujo, en una tercera etapa se hizo reaccionar con dimetilamina y finalmente se lavó con lejía sódica 1-n hasta estar libre de cloruro.

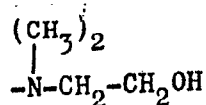
- 20 B) Sobre 70 partes en peso de un intercambiador de aniones en forma de gel, macroporoso, medianamente básico, a base

de un policondensado de fenol-formaldehído-úrea-formaldehído, que contiene grupos $>N-CH_3$ como grupos de anclaje y 1 mol de fenol, 1 mol de



5 y 5 moles de formaldehído en 800 partes en volumen de agua a un pH = 1 con ácido clorhídrico como catalizador lavado a 80°C y a continuación con lejía sódica 1-n hasta estar libre de cloruro, se fijaron unas 30 partes en peso del compuesto (I),

10 C) Sobre 70 partes en peso de un intercambiador de aniones macroporoso, muy fuertemente básico, a base de poliestireno (I de la tabla 1), que contienen grupos



⊕

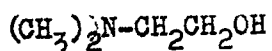
15 como grupos de anclaje, se fijan unas 30 partes en peso del compuesto (I).

20 D) Sobre 77 partes en peso de un intercambiador de aniones no macroporoso, fuertemente básico, a base de poliestireno (VII de la tabla 1) que contiene grupos $-N(CH_3)_3^{\oplus}$ como grupos de anclaje, se fijan unas 23 partes en peso del compuesto (I).

E) Sobre 68 partes en peso de un intercambiador de aniones no

macroporoso, fuertemente básico, a base de poliestireno, que posee grupos $-N(CH_3)_3^{\oplus}$ como grupos de anclaje, se fijan unas 32 partes en peso del compuesto (I).

5 Las matrices C), D) y E) a base de poliestireno se prepararon según el método de la polimerización en perlas por copolimerización de estireno con 2 - 6 % en peso de benceno divinílico con porosidades distintas (Houben-Weyl, Tomo XIV/1 (1961), Makromolekulare Stoffe, páginas 146, 406, 425, 840, 1122, 1129). Los polímeros perlados obtenidos se
10 sometieron entonces en una segunda etapa a la clorometilación (Houben-Weyl, Tomo XIV/2, Makromolekulare Stoffe (1963), página 667) transformándose así en perlas de poliestireno reticuladas, conteniendo grupos $-CH_2Cl$. Mediante reacción del poliestireno, que contiene grupos de clorometilo reactivos,
15 con



se obtiene el soporte de la matriz C, por reacción con trimetilamina se obtiene el soporte para las matrices D y E.

20 F) Sobre 70 partes en peso de un intercambiador de aniones muy fuertemente básico, obtenido como arriba descrito, a base de poliestireno (5 % en peso de divinilbenceno como componente de reticulador) que tiene una estructura macroporosa y que posee grupos de anclaje $-N(CH_3)_3^{\oplus}$, se fijan unas 30 partes en peso del compuesto (I).

25 La matriz F posee un volumen de poros de un 55 % aproximadamente, una superficie de poros de 40 - 50 m² por gramo de sustancia seca y un diámetro de poros medio de unas 200 - 400 unidades Angström. La granulometría se encuentra

entre 0,3 y 1,5 mm. La esponjabilidad de la matriz F en poliisocianatos alifáticos asciende, medido en el aumento de volumen de las perlas, aproximadamente a 30 - 40 % en volumen, en isocianatos aromáticos, tales como fenilisocianato ó 2,4-toluidiisocianato, aproximadamente a un 90 - 130 % en volumen. La matriz contiene 2.10^{18} grupos básicos por mg de sustancia seca.

5

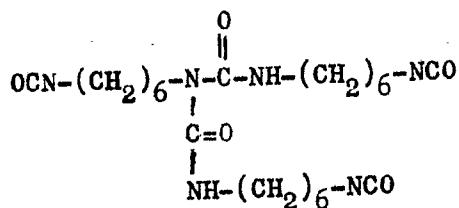
G) Sobre 80 partes en peso de un granulado de polietilenimina reticulado con Cl-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Cl se fijan unas 20 partes en peso del compuesto (I).

10

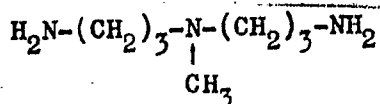
H) Sobre 95 partes en peso de un polvo de spatita inorgánico natural, conteniendo grupos hidroxilo se fijan después de una actuación durante 30 horas del compuesto (I) aproximadamente 5 partes en peso de (I).

15

I) Sobre 80 partes en peso de un polvo de poliúrea básico, reticulado, insoluble, obtenido por reacción de 1 mol del biurettriiisocianato con la estructura idealizada



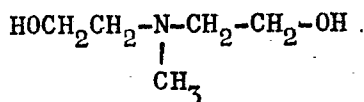
con 1 mol de



20

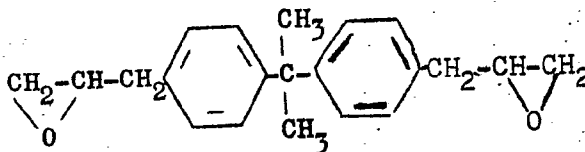
a 30°C en 600 cc de xileno como agente de dispersión, se fijan unas 15 partes en peso del compuesto (I).

J) Sobre unas 75 partes en peso de un polvo de poliuretano básico, que se obtuvo de 1 mol de hexametildisocianato y 1 mol de

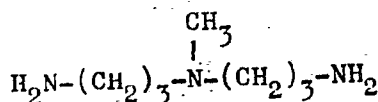


5 a 60°C en 600 cc de xileno como agente de dispersión, se fijan unas 25 partes en peso del compuesto (I).

K) Sobre unas 84 partes en peso de un granulado de poliepóxido básico reticulado, que se obtuvo de 1 mol de

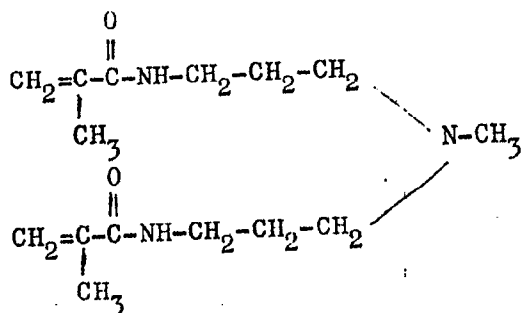


10 y 1 mol de



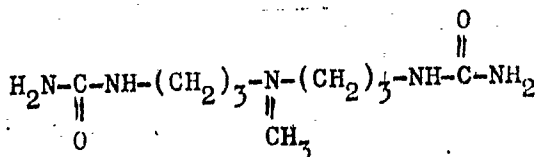
a 90°C en 800 cc de xileno como agente de dispersión, se fijan unas 15 partes en peso del compuesto (I).

15 L) Sobre unas 88 partes en peso de un copolimero granulado, básico, obtenido por copolimerización en emulsión iniciada radicalmente con peróxido benzoílico como iniciador de 1 mol de estireno y 0,5 moles de



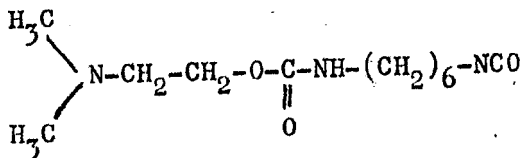
empleando 4 g de un óxido polietilénico de alto peso molecular como emulsionante en 1 litro de agua a 65°C, se fijan unas 12 partes en peso del compuesto (I).

- 5 M) Sobre unas 85 partes en peso de un polvo de polimetilénrea que contiene grupos básicos, obtenido de 1 mol de $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$, 2 moles de formaldehido y 1 mol de



- 10 por condensación con 0,6 litros de ácido clorhídrico a un pH de 1 y liberado a continuación del cloruro mediante intenso tratamiento con NaOH 1-n, se fijaron unas 15 partes en peso del compuesto (I).

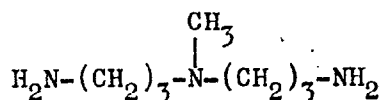
- 15 N) Sobre 83 partes en peso de una resina de alcohol polivinílico modificada con uretano, conteniendo grupos básicos, obtenida por reacción de 88 g de alcohol polivinílico y 1 mol de



en 500 cc de dimetilformamida como agente de dispersión

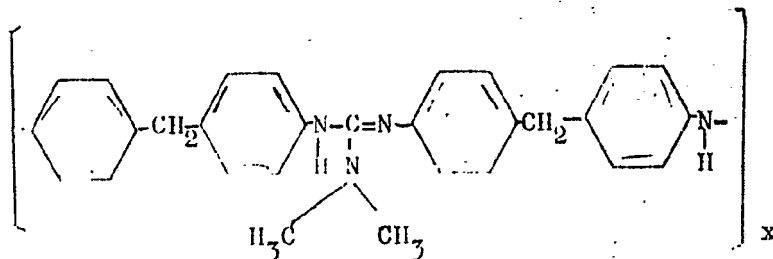
empleando 0,4 g de octoato de estaño II como catalizador, se fijaron 1' partes en peso del compuesto (I).

- 5 O) Sobre 80 partes en peso de una poliamida pulverulenta, básica, obtenida de 1 mol de ácido adípico, 1 mol de hexametilendiamina y 1 mol de



por condensación en fusión bajo nitrógeno a 220°C, se fijaron 20 partes en peso del compuesto (I).

- 10 P) Sobre 65 partes en peso de una poliguanidina pulverulenta basta, que se había obtenido de policarbodiimidas del 4,4'-diisocianatodifenilmetano reticulado, de alto peso molecular por adición de cantidades aproximadamente equivalentes de dimetilamina (a), metilamina (b) o bien etilamina (c) en xileno como agente de dispersión a 160°C y 15 10 atmósferas de sobrepresión y que en la matriz polimera en el caso a) posee la agrupación básica



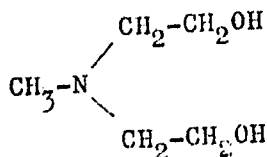
$$x = 3 \text{ a } 12$$

como grupo de anclaje para los ácidos fosfolinfosfónico, ó bien -fosfínico ó bien tiofosfónico que contienen grupos

ácidos, se fijaron 35 partes en peso del compuesto (I).

5

Q) Sobre 81 partes en peso de una matriz insoluble, reticulada a través de grupos polisiloxano, que se había obtenido por reacción de 4 moles de tolulendiisocianato-(2,4), 1 mol de



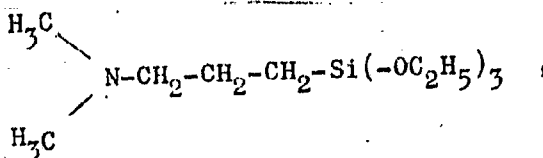
y 4 moles de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3$

10

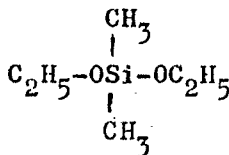
en 600 cc de xileno como agente de dispersión a 70°C y que se reticuló tridimensionalmente mediante ulterior tratamiento con vapor de agua a través de grupos siloxano, se fijaron 19 partes en peso del compuesto (I).

R) Sobre 78 partes en peso de matrices insolubles, ricas en grupos siloxano, que se habían obtenido 1) por cohidrólisis de 1 mol de

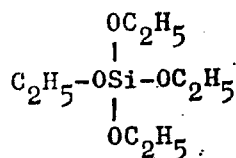
15



2 moles de



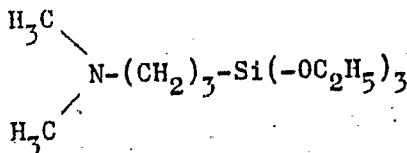
y 2 moles de



en una mezcla de metanol y agua (proporción en volumen 1:1) a 50°C,

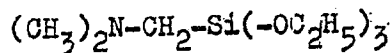
o bien análogo a esto

5 2) de 1 mol de

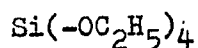


por hidrólisis, ó bien

3) de 1 mol de



10 y 4 moles de



por cohidrólisis,

se fijan aproximadamente

1) 25 partes en peso,

15 2) 40 partes en peso

3) 30 partes en peso

del compuesto (I).

Ejemplo 14

20 Los catalizadores A a R insolubles, descritos en el ejemplo 13 se emplean para la catálisis heterogénea de la carbodiimidación de 2.088 partes en peso (12 moles) de una mezcla de tolulendiisocianato líquida a temperatura am-

biente, obtenida de una mezcla de isómeros de 80 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de toluilen-2,6-diisocianato. Se emplean en cada caso las cantidades de catalizador insoluble indicadas en la tabla 2 a continuación.

5

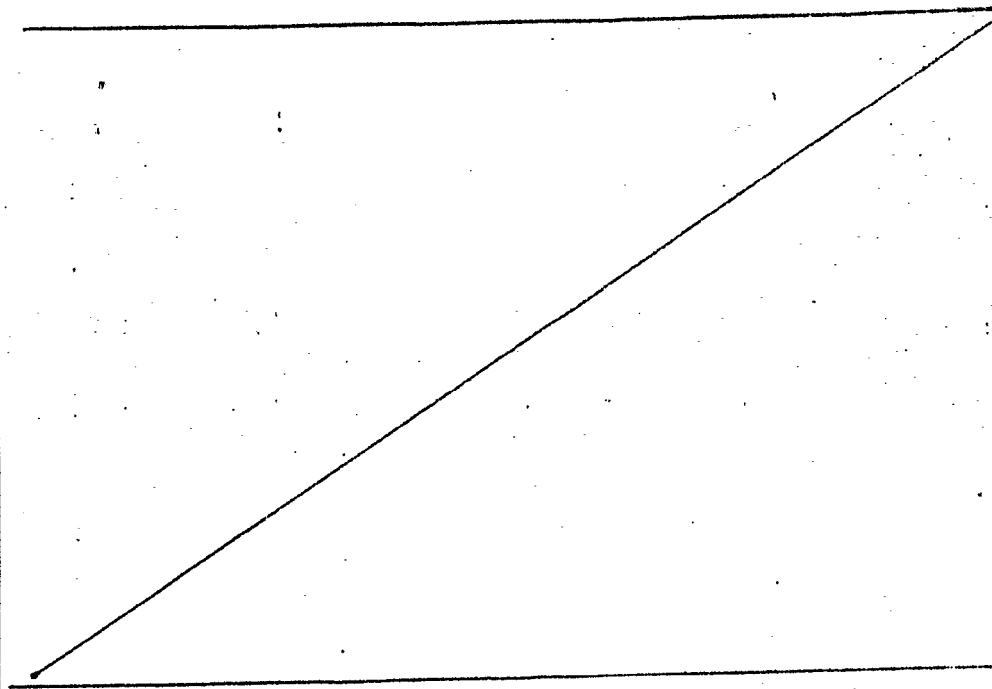
El catalizador se mantiene aquí en el poliisocianato a una temperatura de 148 - 151°C bajo buena agitación en suspensión. La carbodiimidación se inicia muy rápidamente y se mide mediante un contador de gas de CO₂.

10

La carbodiimidación se efectúa en todos los 21 ejemplos de la tabla hasta el mismo grado de reacción interrumpiendo la reacción en cada caso después de desarrollarse 76 litros de CO₂ mediante una simple separación por filtración del catalizador. Los tiempos de reacción mencionados

15

en la tabla permiten apreciar las diferencias de magnitud en la velocidad de la carbodiimidación que depende de la velocidad de difusión del diisocianato en el centro activo de la matriz y con ello de la porosidad de la matriz:



Tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociada en litros	Equivalente en -N=O-N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cp/20°C
A (Matriz de policondensado)	28	76	3.4	8	34.8	48
B (Matriz de policondensado)	30	76	3.4	9	35.1	55
C (Matriz de polímero)	24	76	3.4	4	34.8	46
D (Matriz de polímero)	24	76	3.4	9	34.6	51
E (Matriz de polímero)	24	76	3.4	10	35	65
F (Matriz de polímero)	24	76	3.4	5.5	34.9	46
G (Matriz de policondensado)	30	76	3.4	11	35.1	45
H (apatita)	60	76	3.4	24	35.8	42

Tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociada en litros	Equival en -N=C=N-
A (Matriz de policondensado)	28	76	3.4
B (Matriz de policondensado)	30	76	3.4
C (Matriz de polímero)	24	76	3.4
D (Matriz de polímero)	24	76	3.4
E (Matriz de polímero)	24	76	3.4
F (Matriz de polímero)	24	76	3.4
G (Matriz de policondensado)	30	76	3.4
H (apatita)	60	76	3.4

Equivalente en -N=C=N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cP/20°C
3.4	8	34.8	48
3.4	9	35.1	55
3.4	4	34.8	46
3.4	9	34.6	51
3.4	10	35	65
3.4	5.5	34.9	46
3.4	11	35.1	45
3.4	24	35.8	42

tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociados, en litros	Equivalente en -N-C-N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cP/20°C
I (Matriz de poliadi- ción)	30	76	3.4	9	35.1	64
J (Matriz de poliadi- ción)	32	76	3.4	10	34.7	49
K (Matriz de poliadi- ción)	40	76	3.4	8	35.5	42
L (Matriz de polímero)	45	76	3.4	7	34.4	70
M (Matriz de policon- densado)	40	76	3.4	7	35.2	54
N (Matriz de poliadi- ción)	30	76	3.4	8	34.2	74
O (Matriz de policon- densado)	35	76	3.4	8.5	35.2	42

Tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociada, en litros	Equivalencia -N=C.
I (Matriz de poliadi- ción)	30	76	3.
J (Matriz de poliadi- ción)	32	76	3.
K (Matriz de poliadi- ción)	40	76	3.
L (Matriz de polímero)	45	76	3.
M (Matriz de policon- densado)	40	76	3.
N (Matriz de poliadi- ción)	30	76	3.
O (Matriz de policon- densado)	35	76	3.

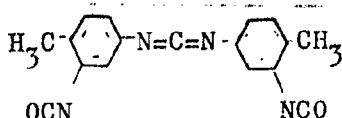
Equivalente en -N=C=N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cP/20°C
3.4	9	35.1	64
3.4	10	34.7	49
3.4	8	35.5	42
3.4	7	34.4	70
3.4	7	35.2	54
3.4	8	34.2	74
3.4	8.5	35.2	42

Tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociada, en litros	Equivalente en -N-C-N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cP/20°C
P (Matriz de poliadi- ción)	28	76	3.4	9.8	34.7	55
Q (Matriz de poliadi- ción-policondensa- ción; conteniendo Si)	32	76	3.4	12	35.4	42
R ₁ (Matriz de policon- densado conteni- do silicio)	15	76	3.4	14	34.9	48
R ₂	12	76	3.4	8	35.8	42
R ₃	14	76	3.4	9	36.1	39

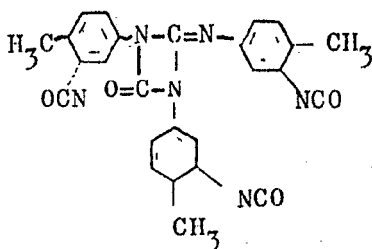
Tipo de catalizador	Partes en peso de catalizador	Cantidad de CO ₂ disociada, en litros	Equivalencia -N=(
P (Matriz de poliadi- ción)	28	76	3.4
Q (Matriz de poliadi- ción-policondensa- ción; conteniendo Si)	32	76	3.4
R ₁ (Matriz de policon- densado conteni- do silicio)	15	76	3.4
R ₂	12	76	3.4
R ₃	14	76	3.4

Equivalente en -N=C=N-	Tiempo de reacción en horas	% de NCO en la solución	Viscosidad en cP/20°C
3.4	9.8	34.7	55
3.4	12	35.4	42
3.4	14	34.9	48
3.4	8	35.8	42
3.4	9	36.1	39

De la cantidad de CO₂ disociada, medida a 20°C, el contenido en NCO y las comprobaciones espectroscópicas se aprecia en todos los casos que aproximadamente un 53,5 % del tolulendiisocianato primeramente han reaccionado a la diisocianatocarbodiimida



que entonces por el tolulendiisocianato libre aún existente como mínimo en un 65 a 70 % se transformó en el uretonimintriisocianato de la constitución



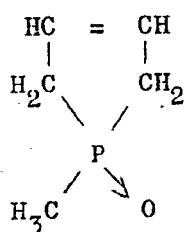
En los 21 ejemplos se encuentran por lo tanto, en cada caso, aproximadamente como mínimo soluciones al 65 - 70 % de carbodiimid-diisocianatos enmascarados parcialmente en el tolulendiisocianato.

Las soluciones según la presente invención de diisocianato-carbodiimidias, que están en equilibrio con las triisocianatouretoniminas, son estables al almacenamiento durante un periodo de 6 meses sin ningún desarrollo bajo presión de CO₂ al mantenerse en recipientes cerrados.

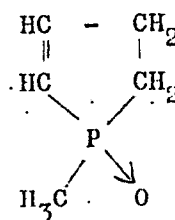
Ejemplo 14 A (Ensayo comparativo)

Si se procede según el ejemplo 14 y para la formación de las isocianatocarbodiimidias e isocianatopolicarbo-

diimidias en forma de una catalisis homogenea se emplean 4 partes en peso de los óxidos fosfolínicos isómeros



ó



entonces ya a temperatura ambiente se presenta una formación
 5 de carbodiimida continuada. La reacción sin embargo, no se
 puede parar y, por lo tanto, no se pueden obtener soluciones
 estables de carbodiimidodiisocianatos o bien de uretonimino-
 triisocianatos en poliisocianato monomero en exceso. Ya des-
 pués de 2 horas ha solidificado una solución de estas a una
 10 espuma fragil. Si para fines de comparación se le agregan a
 la solución 1 - 5 % en peso de POCl_3 , cloruro de zinc, clo-
 ruro de ácido dimetilcarbámico, PCl_5 , cloruro de aluminio,
 BF_3 ó HCl gaseoso como inhibidores, despues de haberse libera-
 do unos 76 litros de CO_2 (medido a 20°C) entonces si bien se
 15 presenta una inhibición de la ulterior formación de carbodi-
 imida, sin embargo sigue bajando el contenido en NCO de la
 solución bajo aumento de la viscosidad y continuo desarrollo
 de CO_2 . Tales soluciones no se pueden transportar en recipien-
 tes cerrados y, debido a la formación de altas presiones de
 20 CO_2 representan considerables fuentes de peligro, ya que
 los recipientes pueden explotar espontáneamente.

Ejemplo 15

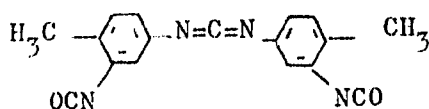
Se procede como descrito en el ejemplo 14, pe-
 ro el catalizador F ya empleado una vez se vuelve a emplear
 25 por segunda vez y el desarrollo de CO_2 se registra graficamen-

te en dependencia del tiempo. Se encuentra practicamente el mismo desarrollo de la curva como en el primero de los ensayos. También después de haber empleado el catalizador 5 veces éste se puede volver a emplear de nuevo siempre que se cuide de que después de efectuada la filtración la estructura porosa del catalizador no sea destruida por los efectos de la humedad del aire bajo formación de poliúrea.

Ejemplo 16

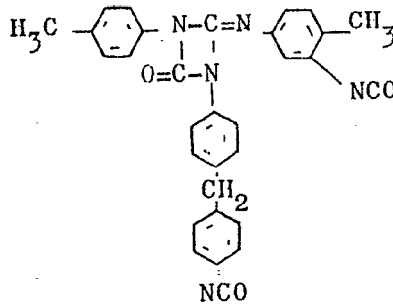
Este ejemplo demuestra la sorprendente selectividad del catalizador F descrito en el ejemplo 13 (matriz a base de poliestireno con grupos de anclaje fuertemente básicos).

500 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (2 moles) y 34,8 partes en peso (0,2 moles) de una mezcla compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato se calientan con 4 partes en peso del catalizador F, cuya obtención se ha descrito en el ejemplo 13, durante 35 minutos a 165°C. La carbodiimidación del toluilendiisocianato se desarrolla estrictamente selectiva y se obtiene una solución de aproximadamente un 7 % en peso de



en 4,4'-diisocianatodifenilmetano. La solución obtenida tiene una viscosidad extraordinariamente baja de solo aproximadamente 68 cP/20°C y un contenido en NCO de aproximadamente un 31,5%.

La diisocianatocarbodiimida formada está en más de un 70 % en peso en equilibrio con la triisocianato-uretonimina de la fórmula idealizada



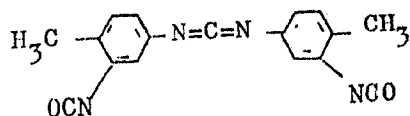
5 La diisocianatocarbodiimida formada según la presente invención, o bien su uretonimintriisocianato es sorprendentemente capaz, hasta en la concentración reducida de aproximadamente un 7 % en peso, de licueficar el 4,4'-diisocianatodifenilmetano cristalino a temperatura ambiente.

10 Ejemplo 17

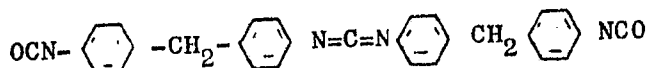
A la temperatura de 165°C mantenida en el ejemplo 16 se desarrolla, como se ha indicado, la carbodiimidación del tolulendiisocianato muy selectivamente empleando el catalizador F del ejemplo 13. Mediante aumento de la temperatura a 181°C se amplía el tamaño de poros, por una parte por dilatación térmica, por otra parte por el mayor grado de esponjamiento, de manera que la carbodiimidación ya no se desarrolla selectivamente y también se carbodiimida una parte del difenilmetandiisocianato. Se obtienen aquí, además de 15 policarbodiimidopoliisocianatos del tolulendiisocianato, también carbodiimidopoliisocianatos del 4,4'-diisocianatodifenilmetano. 20

Así se liberan, por ejemplo, de una mezcla de

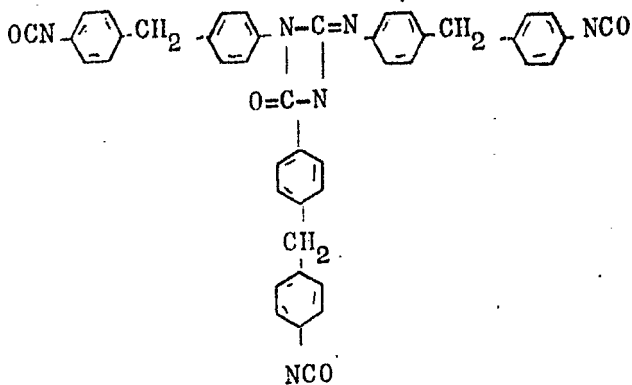
500 partes en peso (2 moles) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano; 34,8 partes en peso (0,2 moles) de toluilendiisocianato (2,4) y 4 partes en peso del catalizador F, después de un periodo de reacción de 4 horas a 178°C - 181°C unos 12,6 litros de CO₂. Se forman aquí aproximadamente 0,1 moles de



y unos 0,46 moles de diisocianatocarbodiimidas de la constitución



10 que reaccionan con los 1,18 moles aún existentes de 4,4'-diisocianatodifenilmetano como mínimo en un 70 % a uretoniminotriisocianatos de la constitución idealizada



15 A temperatura ambiente se obtiene una mezcla de poliisocianato líquida con un contenido de un 23,5 % de NCO y una viscosidad de 1182 cP/20°C, que tiene excelente estabilidad al almacenamiento. La solución contiene aproximadamente un 57 % en peso de diisocianatocarbodiimidas y uretoniminotriisocia-

natos de la constitución idealizada antes mencionada.

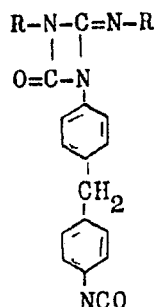
Ejemplo 18

Se procede exactamente como en el ejemplo 16, pero los 0,2 moles de toluilendiisocianato se sustituyen por

- 5 a) 0,2 moles de fenilisocianato
- b) 0,2 moles de 4-isocianatotolueno
- c) 0,2 moles de bencilisocianato
- d) 0,2 moles de ω -clorohexilisocianato
- e) 0,2 moles de n-butilisocianato.

10 A una temperatura de 162 - 165°C se puede realizar la carbodiimidación selectiva como en el ejemplo 16 de los monoisocianatos descritos bajo a) hasta e) lográndose también aquí licueficiar el 4,4'-diisocianatodifenilmetano a temperatura ambiente.

15 Aquí se suman especialmente las carbodiimidas $R-N=C=N-R$, formadas de los monoisocianatos aromáticos a) y b), donde R significa el resto fenilo, toluilo, bencilo, clorohexilo ó bien n-butilo, según el esquema idealizado a continuación, el 4,4'-diisocianatodifenilmetano bajo formación del
20 uretoniminomonoisocianato



que por lo tanto representa al mismo tiempo una monocarbodiimida enmascarada y un diisocianato enmascarado.

Se obtienen soluciones estables al almacenamiento de mezclas de poliisocianato conteniendo grupos carbodiimida o bien grupos carbodiimida enmascarados, que presentan el siguiente contenido en NCO y las siguientes viscosidades:

- | | |
|------------------|-----------------|
| a) 30,1 % de NCO | $\eta = 61$ cP |
| b) 29,4 % de NCO | $\eta = 75$ cP |
| c) 28,5 % de NCO | $\eta = 980$ cP |
| d) 29,1 % de NCO | $\eta = 885$ cP |
| e) 30,5 % de NCO | $\eta = 730$ cP |

Ejemplo 19

Mediante un simple aumento de la temperatura desde unos 160 - 165°C a 180 - 185°C se logra también aquí, debido al aumento de los poros del catalizador por la dilatación térmica y esponjabilidad mas alta en la mezcla de diisocianato empleada, eliminar la selectividad en la carbodiimidación como se demuestra en la forma de ejecución a continuación:

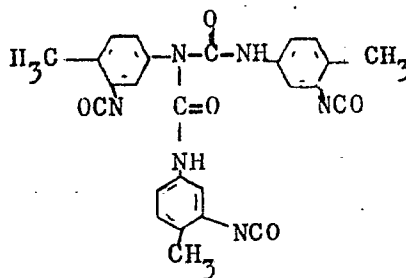
500 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (2 moles) se mezclan con 23,8 partes en peso de fenilisocianato (0,2 moles) y se calientan con 4 partes en peso del catalizador F, cuya obtención se ha descrito en el ejemplo 13, durante 3 horas a 184°C, desarrollandose una cantidad de gas de 12,6 litros de CO₂ (medido a 20°C). Aquí no solo se transforma en fenilisocianato en difenilcarbodiimida y correspondientes uretoniminomonoisocianatos del 4,4'-diisocianatodifenilmetano, sino que una parte de aproximadamente 0,4 moles se transforma también de diisocianatodifenilmetano en la diisocianatocarbodiimida y su uretoniminotriisocianato.

Se obtienen soluciones de los productos de procedimiento en 4,4'-diisocianatodifenilmetano estables al almacenamiento, que a temperatura ambiente ya no cristalizan. Contenido en NCO de la solución: 21,84 %

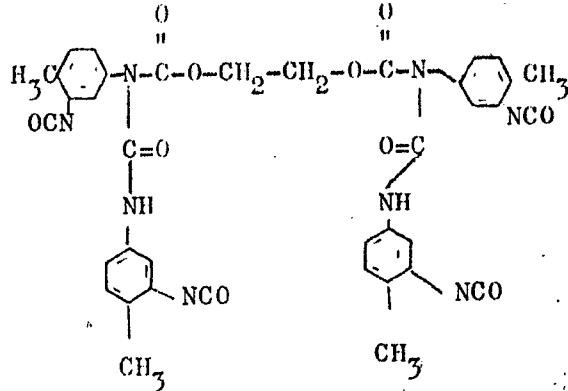
5 $\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 428 \text{ cP.}$

Ejemplo 20

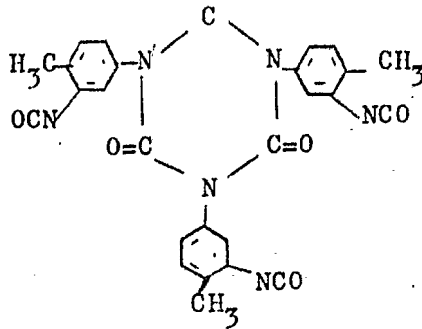
Este ejemplo refleja el interesante hallazgo de que también las soluciones usuales en el mercado de unas 30 partes en peso de biuret poliisocianatos (a), alofanatopoliisocianatos (b) ó bien isocianuratopoliisocianato (c) del 10 2,4-toluidiisocianato en unas 70 partes en peso de toluendiisocianato monómero, donde por ejemplo, en el caso a) el biuret poliisocianato disuelto según análisis por cromatografía de gel se compone de aproximadamente un 35 % en peso 15 de triisocianatos, 25 % en peso de tetraisocianatos, 19 % en peso de pentaisocianatos y aproximadamente un 18 % en peso de biuret poliisocianatos de muy alta funcionalidad, que pueden estar enlazados a través de grupos de uretdiona, se pueden carbodiimidizar selectivamente con ayuda del procedimiento 20 de la presente invención. Los poliisocianatos de mayor peso molecular, por ejemplo, aquellos de la constitución



y sus homólogos de mayor peso molecular (a), ó bien los alofanatopoliisocianatos de la constitución idealizada



y sus homólogos de mayor peso molecular (b), ó bien los isocianuratopoliisocianatos (c) de la constitución idealizada



asi como los poliisocianurato-poliisocianatos polinucleares de mayor peso molecular, no pueden llevar, evidentemente por razones estéricas a los centros activos de la matriz polimera F, cuya obtención se ha descrito en el ejemplo 13, y por esta razón no son carbodiimidizados. Solamente el toluilendiisocianato, presente como "disolvente", más rápidamente el 2,4-toluilendiisocianato con su grupo NCO en la posición p, puede difundir facilmente en el centro activo de la matriz y formar allí la reacción de carbodiimidación.

La reacción de carbodiimidación se desarrolla presumiblemente en las siguientes etapas:

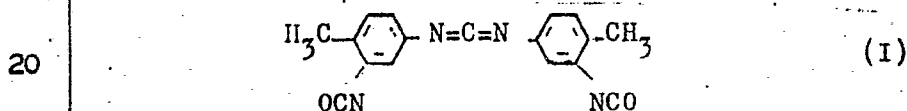
- (1) formación primaria de la fosfinimina sólida bajo disociación de CO_2 en la matriz

- (2) adición de una ulterior molécula de toluilendiisocianato a la matriz de fosfinimina insoluble
- (3) descomposición del anillo de 4 miembros formado a la carbodiimida
- 5 (4) soltado de la carbodiimida de la matriz y formación simultanea de nuevo de la matriz de óxido fosfolínico ó bien de fosfina.

Las soluciones aproximadamente al 30 % de los poliisocianatos (a) a (c) antes mencionados en toluilendiisocianato (proporción de isómeros 2,4 : 2,6 = 80 : 20) presentan los siguientes contenidos en NCO y viscosidades:

- (a) 41,5 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 212 \text{ cP}$
- (b) 39,8 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 320 \text{ cP}$
- (c) 38,7 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 290 \text{ cP}$

15 Por reacción de 24 partes en peso del catalizador F sobre 2000 partes en peso de estas mezclas (a), (b) y (c) se forman después de un tiempo de reacción de 6 horas a 160°C, bajo liberación de aproximadamente 37,6 litros de CO₂ (correspondiente a la formación de unos 1,68 - 1,72 moles de



o bien productos de adición de isocianatouretonimina de (I) y toluilendiisocianato monómero ó bien productos de adición de (I) y los alofanato-, biuret- ó isocianurato-poliisocianatos) productos de procedimiento aún totalmente libres de gel. Estos tienen los siguientes contenidos en NCO y viscosidades:

- a) 34,9 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 570 \text{ cP}$
- b) 32,3 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 830 \text{ cP}$

Ejemplo 22

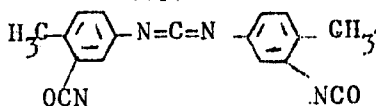
Este ejemplo muestra que el catalizador de carbodiimidación F (del ejemplo 13) altamente eficaz para los toluilendiisocianatos en la zona de temperaturas entre 150 y 155°C es totalmente inerte con respecto al 4,4'-diisocianato-difenilmetano, sus isómeros y sus soluciones en mezclas de poliisocianatos de varios núcleos, tal y como se obtienen por fosgenación de condensados industriales de anilina-formaldehído, de manera que en esta zona de temperaturas los mono- y diisocianatos con dimensiones moleculares más pequeñas no se carbodiimidizan selectivamente en mezclas con tales poliisocianatos de alto peso molecular en forma llana y sin formación de gel.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- a) 1000 partes en peso (4 moles) de 4,4'-diisocianatodifenilmetano se tratan a 148 - 150°C con 12 partes en peso del catalizador F (del ejemplo 13) durante 2 horas. Aquí no se realiza ninguna formación de carbodiimida práctica. Al enfriar cristaliza el 4,4'-diisocianatodifenilmetano en forma practicamente sin variar.
 - b) Igual como descrito bajo a) se comportan las mezclas de poliisocianato de varios núcleos que se han obtenido de condensados de anilina-formaldehído por fosgenación y que tienen un contenido en NCO de un 33 - 28 % en peso, así como viscosidades de 100 a 600 cP.
 - c) Si a estos poliisocianatos bajo las condiciones del ensayo se les agrega sin embargo un 5 - 8 % de toluilendiisocianato, fenilisocianato ó tolilisocianato, entonces estos isocianatos de molecularidad relativamente baja se carbodiimidizan selectivamente con rapidez relativa.
 - d) Si se procede análogo a a), pero se emplea la matriz de

c) 31,4 % de NCO $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 685 \text{ cP}$

Ejemplo 21

El ejemplo siguiente muestra que las mezclas de toluilendiisocianato-2,4 y toluilendiisocianato-2,6, donde la mezcla de isómeros se encuentre en una proporción de 65 : 35, se pueden modificar en reacción llana, en el transcurso de 5 horas a 152°C con el catalizador F descrito en el ejemplo 13 bajo carbodiimidación preferente del 2,4-isómero a mezclas de poliisocianato con viscosidad especialmente baja. Así se hacen reaccionar, por ejemplo, 3132 partes en peso de una mezcla de isómeros de toluilendiisocianato de esta clase (18 moles) con 36 partes en peso de un catalizador F en forma de perlas en el transcurso de 5 horas a 152°C bajo desarrollo de 112,4 litros de CO_2 a una mezcla destacadamente de baja viscosidad que contiene unos 5 moles de



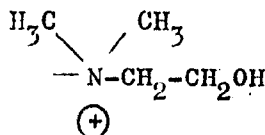
o bien de su producto de adición de triisocianatouretonimina.

Contenido en NCO de la solución: 34,4 %

$\eta_{20^{\circ}\text{C}} : 8,53 \text{ cP}$.

La estabilidad al almacenamiento es excelente durante un periodo comprobado de 6 meses. En recipientes cerrados no se presenta ninguna sobrepresión de CO_2 ni tampoco un incremento de la viscosidad. La concentración de equilibrio en uretoniminotriisocianatos en la mezcla de poliisocianato se encuentra en casi un 70 % en peso.

catalizador descrita en el ejemplo 13 C, que contiene grupos básicos de la constitución



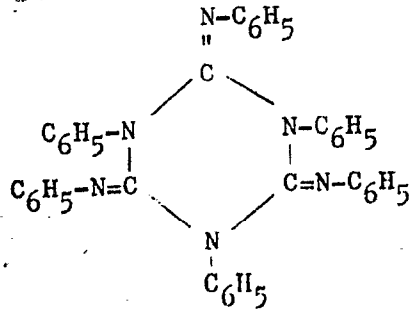
5 como grupos de anclaje para la molécula del catalizador, entonces la carbodiimidación del 4,4'-diisocianatodifenilmetano se inicia ya a 150°C. En el transcurso de 1 hora se forman aquí aproximadamente 0,1 mol del carbodiimidodiisocianato (calculado de la cantidad medida de unos 4,4 g de CO₂). Mediante variación de los catalizadores insolubles se puede efectuar por lo tanto tanto una carbodiimidación
10 selectiva como también de curso simultaneo en las mezclas de isocianato.

Ejemplo 23

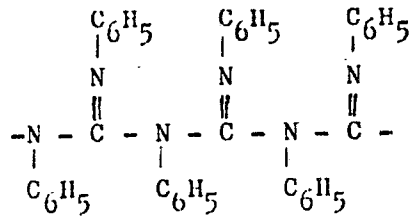
15 Este ejemplo refleja nuevamente que los monoisocianatos con dimensiones moleculares mas pequeñas a las que corresponden a las moléculas tales como toluilendiisocianato ó 4,4'-diisocianatodifenilmetano, se pueden transformar mucho mas rapidamente y ya a temperaturas relativamente bajas en carbodiimidas. Así se inicia la formación de carbodiimida de los toluilendiisocianatos al emplear el catalizador
20 F (del ejemplo 13) aproximadamente a unos 150°C en forma continua, mientras la molécula más pequeña fenilisocianato se puede carbodiimidizar rapidamente en forma cuantitativa ya a 130 - 132°C, esto es en una temperatura reducida en unos 20°C.

25 238 partes en peso de fenilisocianato (2 moles) se transforman con el catalizador F a 128 - 130°C en el

transcurso de 4 horas, bajo desarrollo de 22,4 litros de CO₂ (medido a 20°C) en difenilcarbodiimida. La difenilcarbodiimida líquida a 25°C reacciona sin embargo después de unas 8 horas de tiempo de almacenamiento, también con un alto grado de pureza, a los mas distintos productos de adición o bien de polimerización, por ejemplo, a aquellos de la constitución idealizada



es decir, a derivados de fenilimino del trifenilisocianurato, parcialmente sin embargo, también a polímeros lineales de la constitución



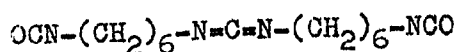
es decir, poliguanidinas básicas, sustituidas.

Ejemplo 24

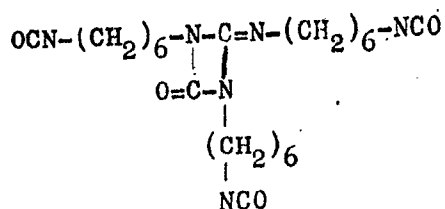
Este ejemplo muestra que también los diisocianatos alifáticos y aralifáticos mas lentos en la reacción, tales como hexametilendiisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano ("isoforondiisocianato") se pueden transformar con ayuda de los catalizadores de la presente invención a temperaturas más elevadas con rapidez rela-

tiva en isocianatocarbodiimidas ó bien poliisocianatopoli-carbodiimidas ó bien sus uretoniminas.

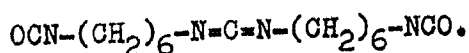
- a) 336 g (2 moles) de hexametilendiisocianato se transforman con 4 partes en peso del catalizador C (del ejemplo 13) a 160°C en el transcurso de 3 horas parcialmente en



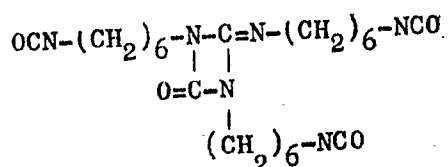
bajo desarrollo de 12,6 litros de CO₂. Se obtiene una mezcla de poliisocianato con un contenido en NCO de un 31,4 % en peso y una viscosidad de solo 55 cP a 25°C. Durante la reacción se han formado unos 0,5 moles de la diisocianatocarbodiimida, de la cual, según las determinaciones espectroscópicas infrarrojo como mínimo un 70 - 75 % han continuado reaccionando por el hexametilendiisocianato en exceso a uretoniminotriisocianatos de la constitución



- b) Si, por el contrario se emplean 4 partes en peso del catalizador F, que tiene un centro activo más estrecho, se forman solo a unos 180°C en unas 5,5 horas 0,5 moles de



Por la formación de la uretonimina

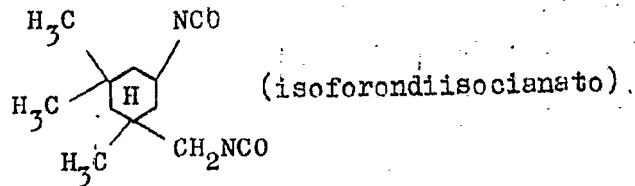


se evita también aquí la polimerización de las carbodiimidias en dirección hacia iminocianuratos o bien poliguanidinas polímeras.

Ejemplo 25

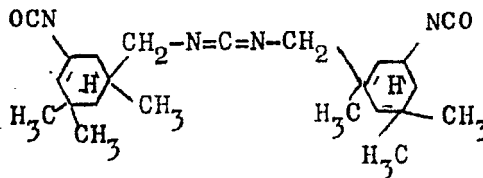
5

También el diisocianato cicloalifático



se puede carbodiimidizar en reacción llana con el catalizador C del ejemplo 13 a unos 160 - 165°C.

10 444 partes en peso (2 moles) del diisocianato cicloalifático se hacen reaccionar con una mezcla de catalizador de 4 partes en peso de F y 4 partes en peso de C durante 4 horas a 165°C bajo liberación de 12,2 litros de CO₂, formándose unos 0,5 moles de



15 Contenido en NCO de la solución: 25,2 %.

También aquí se forma casi cuantitativamente la trisocianatouretonimina, de manera que se obtiene una solución de unas 311 partes en peso de trisocianatouretonimina en unas 111 partes en peso de isoforondiisocianato (solución aproximadamente al 73,5 % en peso).

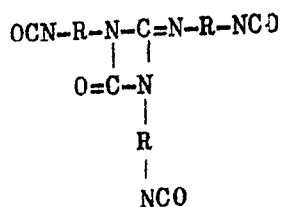
20

Ejemplo 26

La carbodiimidación de toluilendiisocianatos, de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y de diisocianatos aromáticos arbitrarios se puede continuar también a través de la etapa de las diisocianatocarbodiimidias



o bien a través de la etapa de las triisocianatouretoniminas



en sustancia o en solución, especialmente con el catalizador C del ejemplo 13 hasta las α, ω -diisocianatopolicarbodiimidias. Los productos del procedimiento tienen consistencia pulverulenta. En el caso de las polycarbodiimidias de alto peso molecular del 4,4'-diisocianatodifenilmetano funden estos polvos a 180 - 220°C, en el caso de las polycarbodiimidias del p-fenilendiisocianato a más de 320°C, mientras las α, ω -diisocianatopolicarbodiimidias pulverulentas de los toluilendiisocianatos isómeros plastifican ya a 110 - 140°C y, en la mayoría de los casos son solubles en cloruro metilénico. Tales polycarbodiimidias de alto peso molecular, cobteniendo grupos α, ω -NCO se pueden obtener frecuentemente con ventaja en presencia de disolventes (preferentemente xileno, etilbenzeno, dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilúrea ó tetrametilsulfona). Las isocianatouretoniminas que se forman intermediariamente ó las poliuretoniminas se disocian aquí ya a 130°C y se transforman casi cuantitativamente en

policarbodiimidas.

Así se obtienen, por ejemplo, de:

a) 2 moles de 4,4'-disocianatodifenilmetano,

b) 2 moles de 2,4'-toluendiisocianato

5 en cada caso con 6 partes en peso del catalizador C (del ejemplo 13) unas masas espumas, fácilmente pulverizables, que representan α, ω -diisocianatopolicarbodiimidas de alto peso molecular siempre que la reacción se lleve a 160 - 180 °C hasta que se hayan formado unos 43 - 44 litros de CO₂.

10 En el caso de la obtención de polvos de muy difícil solubilidad, por ejemplo de p-fenilendiisocianato ó 4,4'-disocianatodifenilmetano se puede dejar el catalizador en forma de esferas o pulverulento en la policarbodiimida.

15 Al prensar bajo exclusión de agua se obtienen de tales policarbodiimidas unas masas duras, termoplásticamente conformables que a 250 - 390 °C plastifican y representan unos materiales sintéticos térmicamente muy estables.

- N O T A -

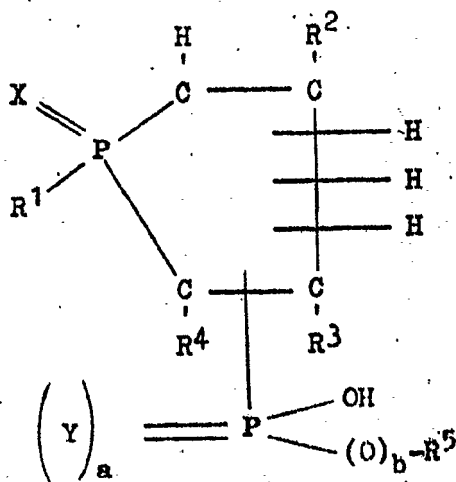
20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 1 de febrero de 1975, 25 bajo el número P 25 04 334.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años 30 en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES

DE CARBODIIMIDACION. DE ALTO PESO MOLECULAR; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular, insolubles en agua y poliisocianatos, que se componen de una matriz orgánica o inorgánica, insoluble, de alto peso molecular y catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular fijados a esta matriz a través de enlaces iónicos, caracterizado porque dicha matriz inorgánica u orgánica, insoluble, de alto peso molecular, que lleva grupos ionógenos, se pone en contacto con una solución de catalizadores de carbodiimidación de peso molecular bajo, que contiene grupos ionógenos, que están cargados en forma opuesta a aquellos de la matriz.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz de alto peso molecular contiene grupos ionógenos básicos y el catalizador de carbodiimidación de bajo peso molecular grupos ionógenos ácidos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador de carbodiimidación de bajo peso molecular corresponde a la fórmula general



donde R^1 significa un resto alquilo, arilo o aralquilo, con hasta 14 átomos de carbono, en caso dado sustituido, preferentemente por halógeno, R^2 , R^3 , R^4 significan un resto C_1 - C_4 -alquilo, hidrógeno, cloro o bromo, R^5 significa hidrógeno, un resto C_1 - C_{12} -alquilo y, si $b = 0$, un resto C_6 - C_{12} -arilo, X, Y significan oxígeno ó azufre y a, b = 0 ó 1.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la matriz de alto peso molecular es un poliestireno que ha sido reticulado con un 2 a 6 % en peso de divinilbenceno y contiene grupos básicos.

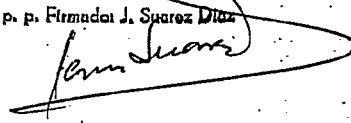
5.- Procedimiento para preparar catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 68 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

30 ENE. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. GÓMEZ ACEBS Y MOSET
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



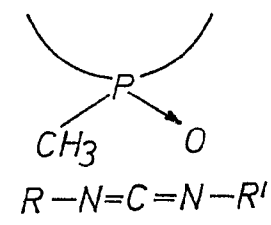
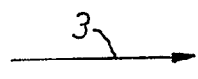
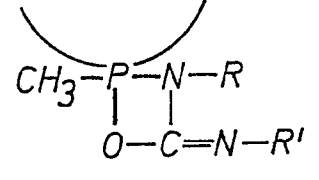
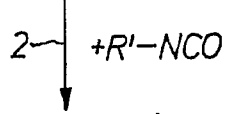
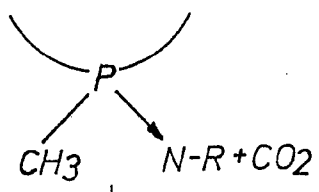
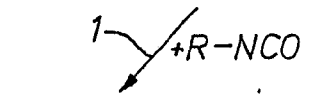
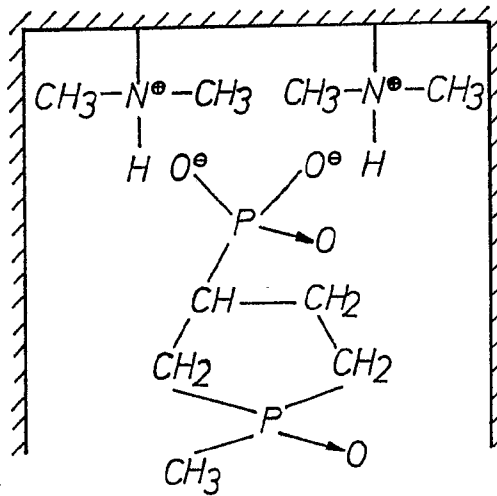
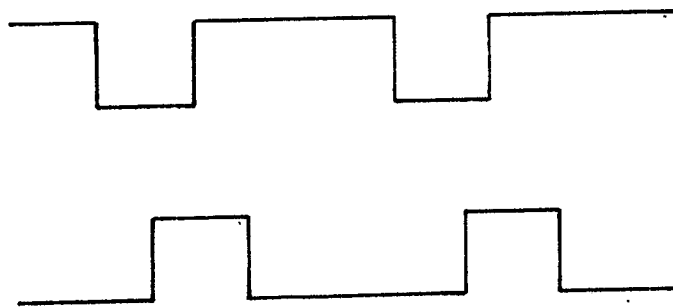


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

FIG. 2



Madrid

30 ENE. 1976

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

José Suárez Díaz