



(10) ES	(11) NÚMERO 453464	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 19 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) N.ºS. REF.º	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 52 340.4	21.11.75	Rep. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B019	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE CARBODIIMIDACION

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

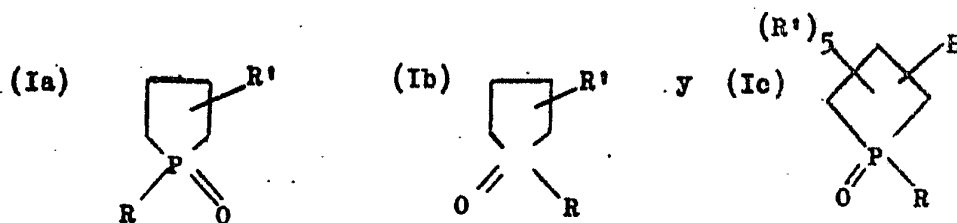
(72) INVENTOR (ES)
Walter Schäfer., Kuno Wagner., Hans-Dieter Block

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

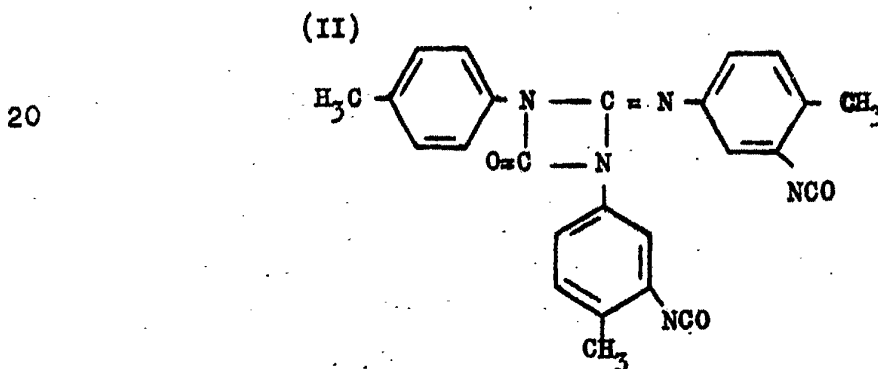
La presente invención se refiere a nuevos catalizadores de carbodiimidación que están sintetizados de una matriz de alto peso molecular, insoluble, esponjable y catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular fijados a esta matriz. Los nuevos catalizadores de alto peso molecular son adecuados para la obtención de poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida y/o uretonimina libres de catalizador y, por lo tanto, estables al almacenamiento, o bien soluciones estables al almacenamiento de carbodiimidadas conteniendo en caso dado grupos isocianato y/o uretanoiminas en poliisocianatos libres de grupos carbodiimida. Con ayuda de los catalizadores de la presente invención se pueden carbodiimidizar en caso dado selectivamente distintos isocianatos en una mezcla de distintos isocianatos.

Las carbodiimidadas se pueden obtener de los isocianatos en forma especialmente sencilla y en una reacción elegante hasta a temperatura ambiente según el procedimiento básico de la patente alemana 1 130 594 con óxidos de fosfolina como catalizadores. Los catalizadores industrialmente más importantes y eficaces, que carbodiimidizan muy rápidamente los mono- y poliisocianatos aromáticos ya a temperatura ambiente y que transforman los mono- y poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos de reacción más lenta a temperaturas superiores a unos 150°C en carbodiimidadas, son aquéllos de las fórmulas generales



5 donde R y R' significan un resto hidrocarburo aromático o alifático con 1 a 14, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. R' puede significar también un átomo de hidrógeno. Tales catalizadores ya se han empleado para la obtención industrial de materiales espumados de policarbodiimida. Respecto a (Ic) véase J. org. Chemistry 32, 4066 (1967).

10 Como ha demostrado la experiencia, no se logra parar la formación de carbodiimida que se desarrolla en fase homogénea con los catalizadores fácilmente solubles mencionados, de manera que se obtengan carbodiimidas o policarbodiimidas de alta calidad, estables al almacenamiento, conteniendo grupos isocianato; asimismo tampoco es posible preparar soluciones estables de diisocianato-carbodiimidas o α, ω -diisocianato-bis-carbodiimidas, α, ω -diisocianato-tris-carbodiimidas o bien las isocianato-uretoniminas que se forman de éstas debido a la reacción entre los grupos carbodiimida e isocianato, por ejemplo,



5 en mono- o bien poliisocianatos monómeros en exceso.
La carbodiimidización no se puede prácticamente parar
bajo la influencia de los óxidos de fosfolina solubles,
catalíticamente de alta eficacia, con agentes de desacti-
vación, tales como, por ejemplo, oxicloriguro de fósforo,
cloriguro de zinc, cloriguro de ácido dimetilcarbamídico,
cloriguro benzoílico, ácido clorigídrico, trifloriguro de
boriguro, agentes de alquilación, etc., por lo que se forman
10 productos de alto peso molecular, insolubles, de baja
calidad.

Debido a la progresiva formación de carbodiimi-
da, si bien más lenta, se forma en los recipientes cerrados
pronto una alta sobrepresión de dióxido de carbonoo, que
puede ser origen de graves accidentes.

15 Sorprendentemente se ha descubierto ahora
que se logran ligar catalizadores de carbodiimidización
sin perjudicar esencialmente su efecto catalítico a
través de enlaces covalentes con o en una matriz orgánica,
esponjable, de alto peso molecular, insoluble en poliiso-
cianatos. De esta manera se obtienen catalizadores de
20 alto peso molecular, esponjables, insolubles, que se pue-
den retirar en cualquier momento arbitrario de nuevo de
la mezcla de reacción, con lo cual se hace posible trans-
formar mono- o preferentemente poliisocianatos en carbo-
diimididas o bien policarbodiimididas o bien sus uretoniminas
25 con grupos NCO funcionales, estables al almacenamiento,

y/o en mezclas estables al almacenamiento de (poli)carbodiimidias, o bien de sus uretoniminas con poliisocianatos.

5 El objeto de la presente invención son, por lo tanto catalizadores de carbodiimidización de alto peso molecular, insolubles en poliisocianatos, que se componen de una matriz de alto peso molecular y un catalizador de carbodiimidización ligado covalentemente en esta matriz o un catalizador de carbodiimidización de bajo peso molecular ligado covalentemente a esta matriz, preferentemente 10 de un dióxido fosfínico saturado o insaturado, de 5 miembros, o saturado de 4 miembros cíclico.

El peso molecular de los catalizadores a emplear según la presente invención es, por lo general, de >2.000. Preferentemente se emplean según la presente invención 15 productos altamente reticulados.

El 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 de alto peso molecular, que lleva grupos funcionales, 20 o monómeros adecuados para la sintetización de una matriz de alto peso molecular, se hace reaccionar con catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular o sus etapas previas que contengan grupos reactivos con respecto a los grupos funcionales de la matriz o bien de los monómeros.

25 Para la obtención de los catalizadores de carbodiimidización de alto peso molecular a utilizar según

la presente invención son, en principio, adecuados todos los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular en sí conocidos o también sus etapas previas, que sólo al ser incorporados en la matriz se transforman en la forma catalíticamente activa. Los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular conocidos se han de modificar en caso dado para su incorporación en la matriz de alto peso molecular mediante grupos funcionales que puedan reaccionar con los grupos funcionales de la matriz o también con los monómeros empleados para la sintetización de la matriz.

El enlace entre el catalizador de carbodiimidización de bajo peso molecular y la matriz de alto peso molecular se puede efectuar a través de enlaces covalentes arbitrarios, por ejemplo, enlaces de carbono-carbono, grupos éter, éster, uretano, amida, sulfuro, etc. Según la presente invención tienen preferencia los grupos éster y, en especial, los enlaces carbono-carbono alifáticos.

Con especial preferencia se emplean óxidos fosfínicos cíclicos de la presente invención del tipo arriba descrito (fórmula Ia), así como los óxidos fosfínicos cíclicos derivados del mismo, que en el anillo pueden llevar adicionalmente sustituyentes con grupos funcionales para ligar enlaces covalentes, como catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular para la obtención de los catalizadores de carbodiimidización de alto peso molecular empleados en el procedimiento de la presente invención.

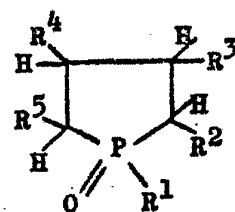
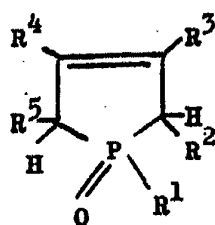
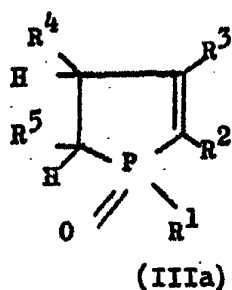
Otro tipo de compuestos preferente para la obtención de los catalizadores de carbodiimidización de al-

5

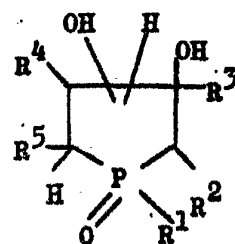
to peso molecular empleados en el procedimiento de la presente invención son los óxidos fosfínicos cíclicos, que se derivan de la fórmula general (Ib). Estos contienen, sin embargo, en el anillo o en el átomo de fósforo sustituyentes de alquilo, arilo o aralquilo con grupos funcionales o también grupos funcionales directamente en el anillo, a través de los cuales se pueden ligar enlaces covalentes con la matriz polímera.

10

Compuestos de esta clase son, por ejemplo, aquéllos de las fórmulas generales



(IIIb)



(IIIc)

15

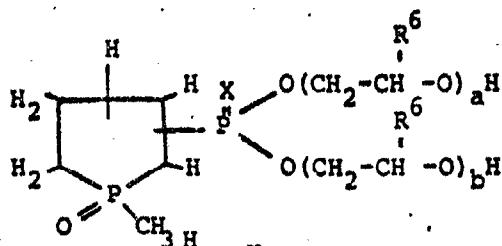
donde R^1 significa halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, con hasta 14 átomos de carbono, o un grupo amino, que puede estar sustituido por restos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo con hasta 14 átomos de carbono, o un resto alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo llevando en caso dado grupos amino o hidróxilo con hasta 14, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, y R^2 , R^3 , R^4 , R^5 significan hidrógeno, halógeno, un grupo carboxilo, restos C_1-C_{14} , preferentemente C_1-C_4 -alquilo o alcocarbonilo, restos de éster de ácido fosfónico o restos de C_1-C_4 -alcoxi o bien alquilmercapto, que en caso

20

dado contienen aún grupos funcionales, tales como, por ejemplo, enlaces dobles C-C olefinicos, grupos amino o grupos hidroxilo

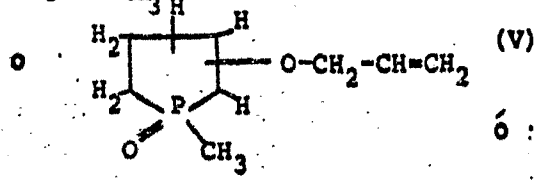
Representantes típicos de tales compuestos son, por ejemplo:

5

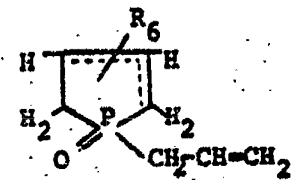


X = O; S. (IV)

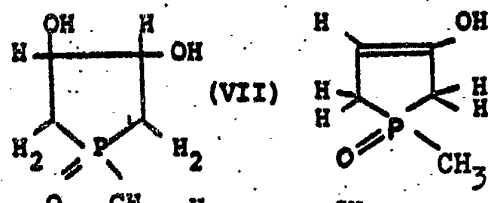
a, b = 1 hasta 30
R⁶ = H; CH₃



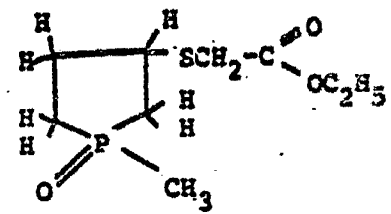
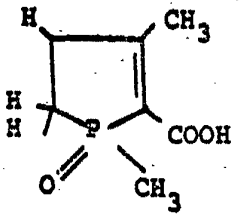
(V)



(VI)



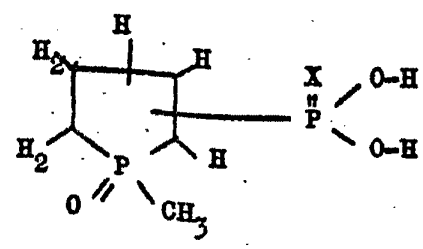
(VII)



Los catalizadores de bajo peso molecular de esta clase se pueden obtener de la manera siguiente:

Los compuestos del tipo (IV) por reacción de un compuesto de fórmula

10



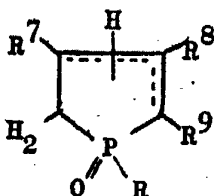
(X = O, S.)

con óxido etilénico o bien óxido propilénico.

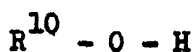
5 La reacción se efectúa aquí a 0-180°C, preferentemente a 50-150°C, y se puede realizar tanto a presión normal como también a presión más elevada, en caso dado también en un disolvente inerte.

Los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular sustituidos por alquilo en el anillo fosfolánico, del tipo (IV) se obtienen en forma análoga (véase también la publicación alemana DOS 2 504 400).

10 Los compuestos de la clase (V) se pueden obtener por reacción de los compuestos de fórmula general



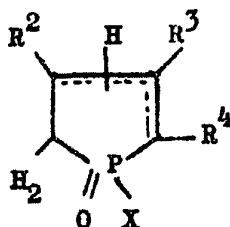
15 donde R significa un resto alquilo o un resto arilo con hasta 14 átomos de carbono y R⁷, R⁸, R⁹, independientes entre sí, significan un resto C₁-C₄-alquilo o hidrógeno, con un compuesto de fórmula general



20 donde R¹⁰ significa un resto alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 14, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, que en caso dado contiene aún grupos funcionales, tales

como, por ejemplo, enlaces dobles C-C olefinicos, en presencia de catalizadores alcalinos.

Los compuestos del tipo (VI) se forman por reaccion del compuesto general



Izvestiya Akademii
NaukSSSR, Seriya
Khimicheskaya, No. 8,
pp. 1847-1848 (allí
más literatura)

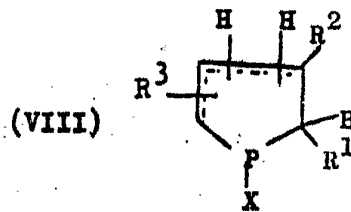
10 donde X significa un átomo de halógeno (por ejemplo, cloro, bromo o iodo) y R^2 , R^3 y R^4 , independientes entre sí, significan un resto C_1-C_4 -alquilo o hidrógeno, con un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo, compuestos de Grignard, cuyo resto orgánico puede contener los grupos funcionales deseados, tales como, por ejemplo, enlaces dobles C-C olefinicos. Como disolvente para esta reaccion entran en consideración, por ejemplo, los hidrocarburos y éteres (THF).

15 Los compuestos de la clase (VII) se forman en la hidrólisis de 1-óxidos de 3,4-epoxifosfolano.
(B. A. Arbusov, A.P. Rakow, A.O. Vizel, Izv. Akad. Nauk SSSR, 1969, 2230-2234).

En los catalizadores de alto peso molecular

a base de los compuestos de las fórmulas (I) o bien (III) a emplear según la presente invención se encuentra el contenido en fósforo por lo general entre un 0,05 y 23 % en peso, preferentemente entre un 0,3 y 8 % en peso.

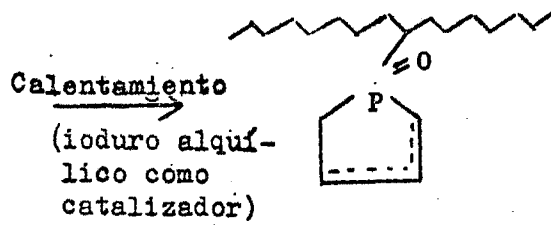
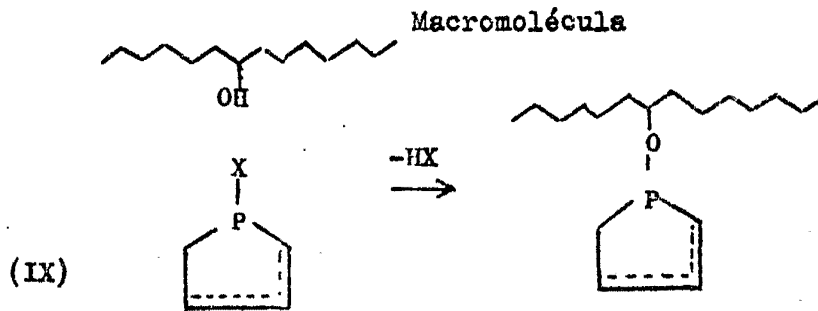
5 Bajo "etapas previas" de los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular se han de entender, según la presente invención, por ejemplo, los compuestos de la clase



(véase patente US
3 723 520)

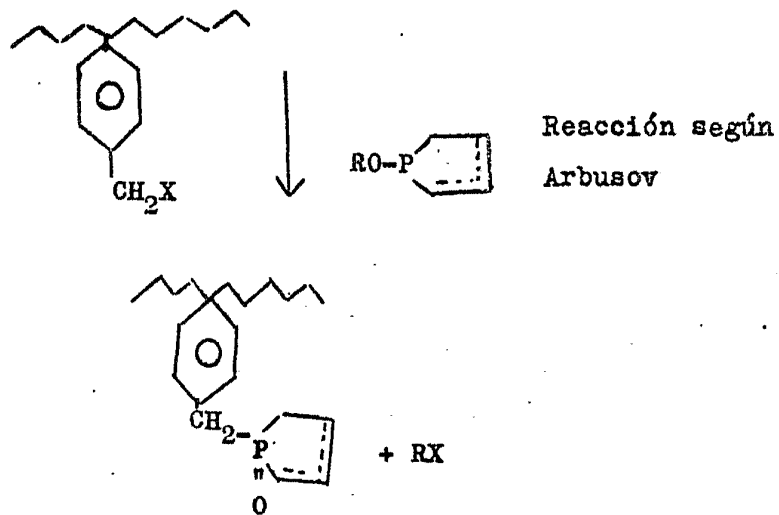
10 donde R¹, R² y R³ significan hidrógeno o restos de C₁-C₁₄-, preferentemente C₁-C₄-alquilo y X significa halógeno.

15 Tales compuestos se pueden incorporar, por ejemplo, como representado en el esquema a continuación bajo desarrollo de la agrupación de óxido fosfínico cíclico de eficacia catalítica en una matriz de alto peso molecular:



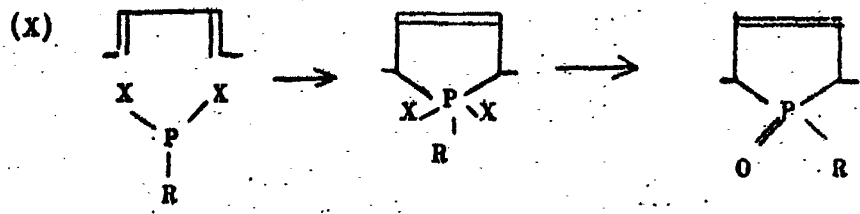
Otra posibilidad la ofrece la reacción según

Arbusov



5 Ulteriores "etapas previas" de los catalizadores de carbodiimidización son, por ejemplo, también los compuestos de la clase R-PX₂ (X = halógeno), donde el resto PX₂ está enlazado a un resto alquilo, arilo o aralquilo, que, a su vez, puede ser parte de un polímero alto. Un ejemplo para ello son los productos de reacción de PX₃ con poliestireno.

10 Mediante reacción con dienos e hidrólisis a continuación se pueden transformar los compuestos R-PX₂ fácilmente en óxidos fosfínicos cíclicos:



15 Como armazón básico de alto peso molecular para los catalizadores de la presente invención son adecuados los polímeros que contienen grupos funcionales para una unión de enlace covalente al catalizador de carbodiimidización de bajo peso molecular. Por otra parte, naturalmente, también se puede partir para la obtención de los catalizadores de alto peso molecular de la presente invención de monómeros, que en el transcurso de la polimerización a un producto de alto peso molecular incorporan el catalizador de carbodiimidización de bajo peso molecular que lleva grupos funcionales adecuados.

20

Una matriz preferente para los catalizadores de la presente invención son las resinas de poliéster insaturadas. Se condensan primeramente según métodos en sí conocidos ácidos dicarboxílicos y dioles, estando como mínimo uno de los componentes insaturado, a un poliéster insaturado. Después se agregan aproximadamente un 10-70 % en peso (referido al poliéster) de un óxido fosfolínico, que en caso dado aún contiene un sustituyente con un enlace doble olefinico adicional y la mezcla se calienta junto con los iniciadores de la reacción.

En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos de ácido dicarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido carboxílico de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos carboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidrof-

5 tálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido
de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido
glutárico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico,
ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros tales
10 como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos
grasos monómeros, tereftalato de dimetilo y bis-glicol-
éster de ácido tereftálico, así como las mezclas arbitra-
rias de los mismos. Como dioles entran en consideración,
por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3),
15 butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-
(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-
hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, los
butendioles isómeros, dietilenglicol, trietilenglicol,
tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol,
20 polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilengli-
coles.

 Componentes ácido preferentes son el ácido
malónico y sus ésteres, anhídrido del ácido maléico,
ácido maléico y sus ésteres, ácido fumárico y sus éste-
25 res, así como el ácido mucóico y sus ésteres.

 Dioles preferentes son etandiol, propandiol
así como los policondensados de los mismos, preferente-
mente hasta un peso molecular de 400, butendioles, bu-
tandioles así como las mezclas de estos dioles.

25 Como iniciadores de la reacción para la reacción
de los poliésteres con óxidos fosfolínicos, fosfolínicos

5 o fosfotánicos conteniendo enlaces dobles entran en la zona de temperatura de unos 50 a 300°C en consideración los formadores de radicales activos, ante todo los peróxidos orgánicos, los compuestos azóicos alifáticos, así como la radiación energética, por ejemplo, peróxidos dialquílicos, tales como peróxido di-terc.butílico, peróxidos diacíclicos, tales como peróxido dibenzoílico, peróxido p-clorobenzoílico, peróxido 2,4-diclorobenzoylico, peróxido succinílico, peróxido nonanoílico, peróxido lauroílico, los peroxiésteres, tales como peroxoato terc.butílico, perisobutirato terc.butílico, peracetato terc.butílico, perbenzoato terc.butílico, perpivalato terc.butílico, así como los peroxicetales y percarbonatos, nitrilo de ácido azoisobutírico, diacetato de azobis-isobutanol así como también la irradiación ultravioleta, irradiación de rayos X o irradiación de rayos gamma.

10 Los catalizadores a base de poliéster según la presente invención se pueden obtener también sustituyendo en la conocida obtención de los poliésteres una parte del componente diol por óxidos fosfonílicos o bien óxidos fosfolánicos sustituidos por grupos dihidroxialquilo de la clase arriba descrita (fórmulas III, IV y VII).

25 En forma análoga se pueden incorporar los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular

a través de grupos funcionales adecuados (por ejemplo, -OH, -NH₂ o -COOH) naturalmente también en otras resinas de policondensación o de poliadición, por ejemplo, en poliamidas, poliuretanos o resinas epóxido.

5

También existen una serie de posibilidades de preparar catalizadores de alto peso molecular a emplear según la presente invención mediante incorporación de catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular en poliestireno, preferentemente reticulado. Así se puede, por ejemplo, copolimerizar uno de los compuestos de fórmula I, III, u VIII con estireno y, en caso dado, aproximadamente un 1-10 % en peso de divinilbenceno con ayuda de los iniciadores de la reacción arriba mencionados.

10

15

Otro procedimiento consiste en metalizar un poliestireno halogenado (véase Houben-Weyl XIV/2,764 (1963)) (preferentemente con ayuda de litio terc.butílico) y después hacer reaccionar con óxidos fosfolínicos o bien fosfolínicos halógeno-sustituídos, preferentemente con óxidos de 1-cloro-fosfolina.

20

25

Análogo al método de obtención arriba descrito para los compuestos de fórmula (V) también es posible agregar a una matriz con grupos aniónicos (por ejemplo, grupos alcoholato a alcohol polivinílico) óxidos de fosfolina (preferentemente 1-óxido de 1-metil-1-fosfa-2- o -3-ciclopenteno).

Los catalizadores según la presente invención se pueden obtener también a través de polímeros funcionalizados con grupos $-FX_2-$ ($X = Cl, Br$), por ejemplo, copolímeros de estireno y divinilbenceno (véase, por ejemplo, Houben-Weyl XIV/1, página 821 (1961)).

Bajo adición de 1,3-dienos, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno ó 2,3-dimetil-1,3-butadieno (véase esquema de fórmulas X) en el átomo de fósforo se desarrolla el anillo fosfolínico catalíticamente activo.

En forma análoga, naturalmente también se pueden copolimerizar los compuestos de fórmula I, III u VIII, que en caso dado contienen además sustituyentes con enlaces dobles C-C olefínicos, o bien los compuestos del tipo $R-PX_2$ ($X = Cl, Br$), donde R significa un resto alquénico, también con otros monómeros olefínicamente insaturados (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, butadieno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, etc.) y de esta manera ser incorporados en una matriz de alto peso molecular.

Los catalizadores de la presente invención se obtienen también, por ejemplo, calentando un haluro fosfolínico de fórmula (VIII), que en caso dado también puede estar saturado, con compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular, por ejemplo, alcoholes de polivinilo, en caso dado en presencia de bases, tal como con cantidades catalíticas de haluros alquílicos. Aquí se

forman, según el esquema de fórmulas (IX), bajo unión de un enlace adicional de carbono-fósforo el óxido fosfórico de efecto catalítico en la matriz (Patente US 3 723 520; Houben-Weyl, XII/1, página 150 (1963)).

5 Con ayuda de los catalizadores de la presente invención se pueden carbodiimidizar fundamentalmente poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos arbitrarios, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen
10 der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 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,
15 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-hexahidro-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-
20 2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, poli-
25 fenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior

fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454 606, arilpolisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), polisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los polisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los polisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, 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 DAS 1.929.034 y 2.004.048, los polisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los polisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los polisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen 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 polisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo,

5 en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que 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, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

10 Asimismo es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

15 Poliisocianatos aromáticos preferentes según la presente invención son: 2,4-toluilendisocianato, 2,6-toluilendisocianato y las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, p-ferilendisocianato así como la soluciones aproximadamente al 20 10-40 % en peso de productos de biuretización, alofanización, uretanización, trimerización y dimerización de estos poliisocianatos en poliisocianatos monómeros, especialmente en toluilendisocianato monómero.

25 De entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, y aralifáticos tienen preferencia el tetrametilendisocianato, pentametilendisocianato, hexameti-

lendisocianato, dicitolohexilmetandiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, los diisocianatos de éster de lisina, m- y p-xililendiisocianato así como también sus mezclas o bien las soluciones de sus productos de biuretización y dimerización en los correspondientes poliisocianatos monómeros.

Naturalmente también se pueden carbodiimidizar monoisocianatos. Monoisocianatos adecuados son, por ejemplo, metilisocianato, etilisocianato, propilisocianato, isopropilisocianato, diisopropilfenilisocianato, n-butilisocianato, n-hexilisocianato, ω -clorohexilisocianato, fenilisocianato, tolilisocianato, p-clorofenilisocianato, 2,4-diclorofenilisocianato y trifluórmetilfenilisocianato.

La carbodiimidización de estos mono- y poliisocianatos o bien de sus mezclas se efectúa poniendo en contacto los isocianatos - en caso dado disueltos en disolventes inertes, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, decalina, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetato de butilo, tetraclorocarbono, tricloroetileno o tetrametilúrea - preferentemente con un 0,2 a 10 % en peso, con especial preferencia un 1 a 4 % en peso de la matriz cargada con centros catalíticamente activos (referido al isocianato) a temperaturas entre unos 50 y 200°C, preferentemente 80 hasta 185°C, y en caso dado bajo presión. Esto se realiza sencillamente introduciendo el catalizador bajo agitación

5 en los isocianatos líquidos o bien disueltos y después de alcanzarse el grado de carbodiimidización deseado separándole de nuevo por decantación o filtración. El grado de conversión se puede seguir fácilmente mediante medición del volumen del CO_2 que se forma durante la reacción de carbodiimidización. Los catalizadores empleados en el procedimiento de la presente invención se pueden volver a emplear por regla general más de 10 hasta 20 veces sin que se reduzca su eficacia. Naturalmente también es posible desarrollar la carbodiimidización en forma continua en una columna siempre que mediante una disposición adecuada se cuide de una salida sin impedimento alguno del CO_2 que se forma durante la reacción.

10 Naturalmente se pueden mezclar los mono- y/o poliisocianatos carbodiimidizados (en caso dado sólo parcialmente) obtenidos según la presente invención a continuación con ulteriores poliisocianatos. De esta manera se pueden obtener mezclas estables al almacenamiento de poliisocianatos de alta y/o baja molecularidad con carbodiimididas o bien uretoniminas de alto y/o bajo peso molecular llevando en caso dado grupos isocianato.

20 Como los catalizadores de carbodiimidización de la presente invención, contrario a los catalizadores hasta ahora conocidos, se pueden retirar totalmente, se pueden preparar fundamentalmente mezclas con un contenido en grupos carbodiimida arbitrario. Según

la presente invención tienen, sin embargo, preferencia las mezclas que contienen aproximadamente un 3 a 100 % en peso, con especial preferencia un 10 a 100 % en peso de carbodiimidas o bien policarbodiimidas o bien uretoniminas. De especial importancia industrial son las siguientes mezclas de poliisocianato/carbodiimida:

5

a) La mezcla de 100 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 1,5-naftilendiisocianato y 5 a 150 partes en peso de diisocianatocarbonimidias del toluilendiisocianato o bien de las correspondientes triisocianatouretoniminas.

10

b) Las mezclas de 100 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 1,5-naftilendiisocianato y 10 a 30 partes en peso de carbodiimidas del fenilisocianato, hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, ciclohexilisocianato o tolilisocianato, o bien de sus uretoniminas.

15

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.

20

d) La mezcla de 100 partes en peso de toluilendiisocianato modificado, que contiene un 10 a 40 % en peso de biuret-, alofanato-, uretan- o isocianurato-poliisocianatos a base de toluilendiisocianato y 10 a 20 partes en peso de toluilendiisocianato carbodiimida o bien la correspondiente triisocianatouretonimina.

25

5 e) La mezcla de 100 partes en peso de biuret poliisocianatos del hexametilendiisocianato (preferentemente productos de reacción de 1 mol de agua y unos 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 prepolímeros de α, ω -diisocianato de 1 mol de α, ω -dihidroxipoliésteres o -poliésteres de la clase descrita más abajo y 1,4- a 2,5, preferentemente 1,6 a 2 moles de toluilendiisocianato, diisocianatodifenilmetano o hexametilendiisocianato y 5 a 30 partes en peso de carbodiimidas o bien carbodiimida-diisocianatos o bien de los correspondientes uretonimin poliisocianatos de fenilisocianato, tolilisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato o toluilendiisocianato.

15 Las carbodiimidas llevando en caso dado grupos isocianato, obtenidas con los catalizadores de la presente invención, y sus soluciones en poliisocianatos libres de grupos carbodiimida son valiosos productos de partida para el
20 procedimiento de poliadición de diisocianato y se pueden emplear para la preparación de los más distintos materiales sintéticos duros hasta elásticos, en caso dado celulares, para la obtención de lacas, revestimientos, recubrimientos, láminas y cuerpos conformados. Los poliuretanos obtenidos de esta
25 manera contienen en la molécula polímera grupos carbodiimi-

5 da o bien grupos uretonimina (= grupos carbodiimida en-
mascarados) incorporados fijamente, que al mismo tiempo
representan agentes protectores contra el envejecimiento
con respecto a la hidrólisis de enlaces éster y además
reducen la inflamabilidad de los materiales sintéticos.

10 La preparación de los poliuretanos se efectúa
en forma en sí conocida por reacción de las mezclas de
poliisocianato con compuestos de alto peso molecular
y en caso dado también de bajo peso molecular que llevan
como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respec-
to a los isocianatos.

Los ejemplos a continuación sirven para ex-
plicar la presente invención.

15 Siempre que no se señale otra cosa, las indi-
caciones numerales se habrán de entender como partes en
peso o bien % en peso.

Ejemplo 1

20 a) 70 partes en peso de un poliéster con un índice de
acidez de aproximadamente 8, obtenido de 406 partes en
peso de anhídrido de ácido maléico y 438 partes en peso
de dietilenglicol, se calientan con 30 partes en peso de
1-óxido de 1-metil-1-fosfa-2 y -3-ciclopenteno (óxido de
1-metil-fosfolino) en presencia de 1,5 g de peróxido
benzoílico bajo agitación lentamente a 150°C. Y a 110°C
25 se forma un producto sólido grumoso. Después de extraer

durante 4 días los monómeros residuales, primeramente con tolueno y después con cloroformo, contiene el polímero 1,25 % en peso de fósforo.

5 b) Se repite el ejemplo 1 a), pero bajo adición de 3,5 partes en peso de estireno a la mezcla de reacción. Se obtiene un producto algo más duro con un contenido en fósforo de un 0,5 % en peso.

10 A 34,8 partes en peso de esta mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (80 : 20) se agregan 25 partes en peso del catalizador del ejemplo 1 a) y 40 partes en peso de tolueno y se calienta a 110°C. Después de 1 hora se han formado 3,6 litros de dióxido de carbono y el contenido en NCO de la solución de la mezcla de isocianato ha bajado a un 8,6 % en peso.

15 Ejemplo 2

20 a) 35 partes en peso de un poliéster insaturado de 1 mol de anhídrido de ácido maléico y 1 mol de tetraetilenglicol (índice de acidez 9) se mezclan bien con 15 partes en peso de 1-óxido de 1-metil-1-fosfa-3-ciclopenteno y 0,75 partes en peso de peróxido benzoílico y bajo agitación se calienta lentamente a 150°C. El producto grumoso que así se forma tiene, después de ser lavado con tolueno y cloroformo, un contenido en fósforo de un 0,75 % en peso.

25 b) Se repite el ejemplo 2 a), pero en lugar de 1-óxido

de 1-metil-1-fosfa-3-ciclopenteno se emplea 1-óxido de 1-metil-1-fosfa-2-ciclopenteno encontrándose entonces el contenido en fósforo del producto de reacción en un 0,2 % en peso.

5 Ejemplo 3

14 partes en peso del poliéster insaturado del ejemplo 2 se mezclan con 6 partes en peso de 1-óxido de 1-alil-1-fosfa-2 y -3-ciclopenteno y 0,3 partes en peso de peróxido benzóilico y bajo agitación se calienta lentamente a 150°C. Se obtiene un producto grumoso que después de extraer con tolueno y cloroformo tiene un contenido en fósforo de un 2,7 % en peso.

Al calentar 5 partes en peso del catalizador con 150 partes en peso de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluidilendisocianato (80 : 20) a 90°C se forman bajo carbodiimidización en el plazo de 1 hora 3 l de dióxido de carbono.

15 Ejemplo 4

9,8 partes en peso de anhídrido de ácido maléico y 5,2 partes en peso de dietilenglicol se calientan con 25,6 partes en peso de un diéster de una mezcla de isómeros de óxido fosfolánico de ácido 1-metil-2- o bien -3-fosfórico y polipropilenglicol (peso molecular 511) bajo nitrógeno a 175°C y el agua que se forma duran-

20

5 te la reacción de esterificación se separa por destilación. El producto gelatinoso se mezcla con 0,6 partes en peso de peróxido benzoílico y se calienta a 150°C. Del producto grumoso así formado se extraen las partes solubles con tolueno y cloroformo.

10 Si 1 parte en peso del catalizador se calienta con 34,8 partes en peso de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (80 : 20) a 110°C se desarrollan en el transcurso de 10 minutos 2 litros de dióxido de carbono.

Ejemplo 5

15 9,8 partes en peso de anhídrido de ácido maléico se condensan con 9 partes en peso de dietilenglicol y 3,7 partes en peso de un producto que se forma por calentamiento de 1 mol de 1-metil-fosfolano-2 y 3-fosfonato de dimetilo con 2 moles de dietanolamina, durante 3 horas a 175°C bajo atmósfera de nitrógeno. El agua que se forma se separa continuamente por destilación y a continuación se trata el condensado con tolueno y cloroformo para extraer las restantes partes solubles. El producto así obtenido tiene un contenido en fósforo de un 0,6 % en peso.

20 1 parte en peso de este producto se calienta con 84 partes en peso de hexametildisocianato a 190°C formándose en el plazo de 5 horas 2 l de dióxido de carbono.

10 partes en peso del producto se calientan con 174 partes en peso de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato a 70°C. En el transcurso de 30 minutos se desarrolla debido a la carbodiimidización que se inicia en el isocianato 10 l de dióxido de carbono.

Ejemplo 6

10 A 150 cc (0,22 moles) de una solución de n-butillitio en tolueno se gotean 7,1 partes en peso de una solución al 2 % en peso de poli-p-iodoestireno en tolueno a 0°C. A continuación se agregan rápidamente a 20°C 35,5 partes en peso de 1-óxido de 1-cloro-3-metil-1-fosfa-2 y -3-ciclopenteno. Después de agitar durante 1 hora se mezcla la mezcla de reacción con 5 cc de H₂O, se concentra por evaporación, se digiere con 15 poca agua y después se seca en el secador sobre pentóxido de fósforo.

20 Con ayuda del catalizador altamente activo que se forma se puede carbodiimidizar el tolulendiisocianato ya a 60°C.

Ejemplo 7

25 15 partes en peso de poli-p-iodoestireno, humectados con un 2 % de divinilbenceno, se esponjan en 100 cc de tolueno y se gotean 200 cc de una solución 1,5-n de n-butillitio en n-hexano. El producto sólido

5 metalizado se separa por succión bajo nitrógeno y a temperatura ambiente se hace reaccionar con 9,7 partes en peso de 1-óxido de 3-cloro-1-metil-1-fosfa-2 y -3-ciclopenteno, obtenido de cloropreno y diclorometilfosfina. El producto se separa por filtración y se trata con tolueno y cloroformo.

Con ayuda del catalizador se puede carbodiimizar el tolulendiisocianato a 100°C.

Ejemplo 8

10 50 partes en peso de poliestireno se mezclan con 268 partes en peso de tricloruro de fósforo y la mezcla se hace reaccionar durante 5 días a 200°C (véase también patente US 2 844 546). El tricloruro de fósforo en exceso se separa entonces por destilación, el residuo se recoge aún 3 veces en percloroetileno y en cada caso se separa el disolvente por destilación.

15 Al producto sólido así purificado se le agregan bajo nitrógeno 190 partes en peso de isopreno y 0,6 partes en peso de ionol y la mezcla se deja reposar durante 20 días a temperatura ambiente. El producto sólido se lava con percloroetileno, se hiroliza en 1 litro de agua de hielo, se separa por succión y se seca sobre pentóxido de fósforo.

25 34,8 partes en peso de una mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato (80 : 20) se carbo-

diimidizan con 3 partes en peso del catalizador a 140°C. En el plazo de 1 hora se forma así 1 l de dióxido de carbono.

Ejemplo 9

5 Una mezcla de 3 partes en peso de poliestireno,
6 partes en peso de estireno, 1 parte en peso de óxido
de 1-alil-fosfolina (1-óxido de 1-alil-1-fosfa-2- y
-3-ciclopenteno), obtenida de partes equivalentes de
10 óxido 1-clorofosfolina (1-óxido de 1-cloro-1-fosfa-2-
y -3-ciclopenteno) y ioduro de magnesio alílico en te-
trahidrofurano, 0,6 partes en peso de divinilbenceno
y 0,008 partes en peso de peróxido dibenzóico
se introducen bajo nitrógeno en un tubo de bomba. Después
de 30 días a 32°C se rasca el producto sólido y con
15 tolueno y cloroformo se libera de las partes solubles
restantes. El contenido en fósforo del producto asciende
a un 0,3 % en peso.

Bajo los efectos del catalizador se transforma
el tolulendiisocianato a 75°C en la carbodiimida.

20 Ejemplo 10

9 partes en peso de estireno y 0,1 partes en
peso de divinilbenceno se mezclan con 1 parte en peso
de 1-óxido de 1-metil-1-fosfa-2- y -3-ciclopenteno y
se polimeriza con 0,3 partes en peso de peróxido benzoi-

lico como iniciador a 110°C. El producto tiene, después de lavar con tolueno y cloroformo, un contenido en fósforo de un 1 % en peso.

Ejemplo 11

5 A 2 partes en peso de un alcohol polivinílico (peso molecular aproximadamente 15.000) se agregan a temperatura ambiente 6,8 partes en peso de 1-cloro-1-fosfa-2- y -3-ciclopenteno (patente US 3 723 520),
10 disueltos en 20 partes en peso de diclorobenceno, se gotean 4 partes en peso de piridina, se agregan 0,1 partes en peso de ioduro etílico y la mezcla se calienta a 110°C. El producto sólido formado se separa por succión, se lava con agua, después con éter y se seca sobre pentóxido de fósforo.

15 El producto es a una temperatura de 150°C un buen catalizador de carbodiimidización para 2,4- y 2,6-toluilendisocianato. De 70 partes en peso de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendisocianato (80 : 20) se desarrollan a 170°C bajo los efectos de 2 partes en peso de catalizador,
20 en el transcurso de 10 minutos, 3 l de dióxido de carbono.

Ejemplo 12

160 g de malonato de dietilo se calientan bajo reflujo durante 24 horas con 106 g de dietilenglicol

5 y 1 cc de ácido sulfúrico al 10 % en 100 cc de tolueno
y a continuación se separa el tolueno lentamente por
destilación. 240 g de este producto se mezclan con 240 g
de un poliéster insaturado de cantidades equivalentes
de anhídrido de ácido maléico y dietilenglicol (índice
de acidez 8), se agregan 206 g de 1-óxido de 1-metil-1-
fosfa-2- y -3-ciclopenteno y 10 g de peróxido benzóico
y se calienta a 150°C. El producto grumoso que se forma
10 tiene después de extraer con tolueno y cloroformo un
contenido en fósforo de un 1 %.

Si 1 g del catalizador se calienta con 34,8 g
de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato
(80 : 20) a 85°C se desarrollan en el transcurso de 3
horas 4 l de dióxido de carbono.

15 Ejemplo 13

350 g de un poliéster insaturado del índice de
acidez 9 de cantidades equivalentes de anhídrido de ácido
maléico y tetraetilenglicol se mezclan con 150 g de 1-
óxido de 1-metil-2 y -3-aliloxi-1-fosfa-ciclopentano,
20 a continuación se calienta con 7,5 g de peróxido benzóico
bajo agitación lentamente a 150°C y se sigue agitan-
do durante 1/2 hora. El producto grumoso que se forma
se extrae durante 2 días con tolueno y durante 2 días con
cloroformo.

Ejemplo 14

5 133 g de o-tolilisocianato se calientan con 5 g de un catalizador insoluble sólido según el ejemplo la bajo agitación a 180°C. Después de haberse desarrollado en el transcurso de 1,5 horas 12,3 litros de dióxido de carbono se separa el catalizador por succión y el filtrado se destila. Se obtienen 95,3 g de di-o-tolilcarbodiimida del p.eb. 135-137°C/0,1 Torr (87 % de la teoría).

10 Ejemplo 15

15 133 g de o-tolilisocianato se calientan con 5 g de un catalizador insoluble sólido según el ejemplo 2a bajo agitación a 140°C. Después de haberse desarrollado en el transcurso de 2 horas 12,1 litros de dióxido de carbono se separa el catalizador por succión y el filtrado se destila. Se obtienen 103,5 g de di-o-tolilcarbodiimida del p.eb. 130-132°C/0,1 Torr (94 % de la teoría).

Ejemplo 16

20 203 g de 2,6-diisopropilfenilisocianato se calientan con 5 g de un catalizador según el ejemplo la bajo agitación a 200°C. Después de haberse desarrollado en el transcurso de 12 horas 8,9 litros de dióxido de carbono se separa el catalizador por succión y el filtrado (177 g) se destila. Se obtienen 132 g de bis-(2,6-

diisopropilfenil)-carbodiimida del p.eb. 165-168°C/0,1 Torr (71 % de la teoría).

Ejemplo 17

5 1500 g de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (80/20) se calientan con 50 g de un catalizador según el ejemplo 2a a 100°C. Después de haberse desarrollado 38 litros de dióxido de carbono se separa el producto por filtración. Este tiene una viscosidad de $\eta_{24} = 14$ cP y un contenido en NCO de un 39 %.

10 Ejemplo 18

300 g de difenilmetan-4,4'-diisocianato se calientan a 80-100°C con un catalizador según el ejemplo 1a. Después de haberse desarrollado 3 l de dióxido de carbono se obtiene a temperatura ambiente un producto líquido con un contenido en NCO de un 29 % y una viscosidad $\eta_{24} = 46$ cP.

15

Ejemplo 19

20 168 g de 1,6-hexametilendiisocianato se calientan con 5 g de un catalizador según el ejemplo 1a a 150°C. Después de haberse formado 14 l de dióxido de carbono se separa el producto por filtración y se cromatografía por capa delgada. Tiene éste entonces una viscosidad $\eta_{24} = 580$ cP y un contenido en NCO de un 23 %.

25

El producto forma, aplicado sobre una placa de vidrio, debido a la reacción con la humedad del aire, una película elástica, resistente a los arañazos.

Ejemplo 20

5 Una mezcla de 111 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 84 partes en peso de 1,6-hexametilendisocianato se calienta a 160°C y se mezcla con 5 g de un catalizador según el ejemplo 1a. Después de haberse desarrollado 7,3 l de dióxido de carbono se filtra el producto (viscosidad $\eta_{24} = 170$ cP) y se cromatografía en capa delgada a 80°C/0,12 Torr extrayéndose isocianato monómero. El producto cromatografiado en capa delgada tiene, además de carbodiimidas, un elevado contenido en isocianato-uretoniminas ($\eta_{24} = 916$ cP; contenido NCO = 23,9 %).

10

Ejemplo 21

15 500 g (2 moles) de difenilmetan-4,4'-diisocianato se calientan con 20 g del catalizador del ejemplo 1a a 140°C. Después de haberse liberado 20 l de dióxido de carbono se libera la isocianatocarbodiimida que contiene grupos uretonimina por filtración del catalizador.

20 El producto se introduce en proporciones de un 10, 30 y 50 % (a; b; c;) en difenilmetan-4,4'-diisocianato fundido, formándose productos líquidos a temperatura ambiente y estables al almacenamiento.

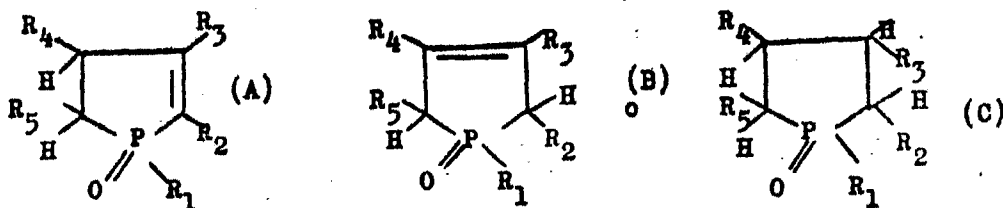
- 25 a) Contenido en NCO = 31 % $\eta_{24} = 22$ cP
b) contenido en NCO = 28 % $\eta_{24} = 140$ cP
c) contenido en NCO = 25,2 % $\eta_{24} = 1300$ cP

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

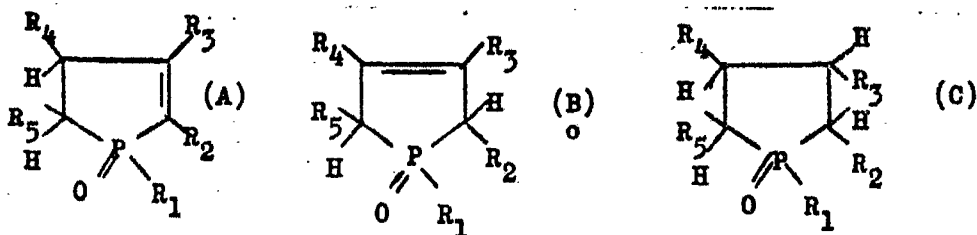
1.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular, caracterizado porque una matriz de alto peso molecular, llevando grupos funcionales, o monómeros adecuados para la sintetización de una matriz de alto peso molecular, se hace reaccionar con catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular o sus etapas previas, que contengan grupos reactivos con respecto a los grupos funcionales de la matriz o bien de los monómeros, y en el caso de emplear etapas previas de catalizadores de carbodiimidación de bajo peso molecular estos se transforman en la forma catalíticamente activa después de su incorporación de la matriz.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de la matriz son preferentemente resina de poliéster, que contiene grupos catalíticamente activos de fórmula general:



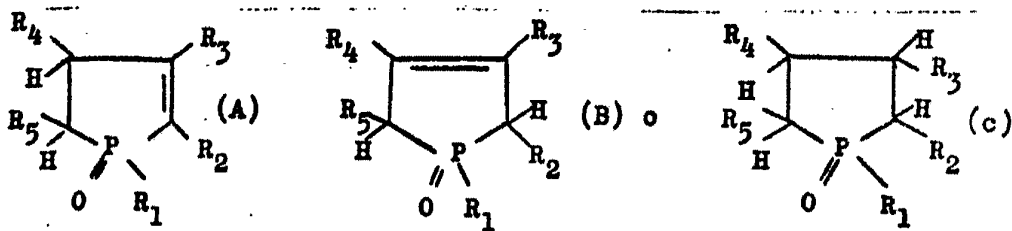
20 donde R₁ significa un resto alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 14 átomos de carbono y R₂, R₃, R₄, R₅ significan hidrógeno, halógeno, restos C₁-C₁₄-alquilo, arilo o aralquilo, restos alcocarbonilo, éster ácido fosfónico o C₁-C₄-oxialquilo o restos mercaptoalquilo o HO,
 25 donde los grupos catalíticamente activos (A), (B) o bien (C) están enlazados a través de como mínimo uno de los restos R₁ hasta R₅ por un grupo éster, un grupo éter o un enlace C-C o un anillo fosfolánico directamente a través de enlaces C-C a, ó en, la matriz.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de la matriz son preferentemente poliestireno en caso dado reticulada a través de divinilbenceno, que contiene grupos catalíticamente activos de fórmula general:



donde R₁ significa un resto alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 14 átomos de carbono y R₂, R₃, R₄ y R₅ significan hidrógeno, halógeno, restos C₁-C₁₄-alquilo, arilo o aralquilo, restos alcocarbonilo, éster de ácido fosfónico o C₁-C₄-oxialquilo o restos alquilo-mercapto o HO, donde los grupos catalíticamente activos (A), (B) y (C) están enlazados a través de como mínimo uno de los restos R₁ a R₅ por un grupo éter, un enlace C-C o el anillo fosfolánico directamente a través de un enlace C-C a o en la matriz.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos de la matriz son preferentemente alcohol polivinílico, que contiene grupos catalíticamente activos de las fórmulas generales:



donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienen los significados arriba indicados, pero donde, sin embargo, uno de los restos R_1 hasta R_5 significa la matriz de alcohol polivinílico.

5

5.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de carbodiimidación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBS Y MODET
p. Firmado: L. Gomez Acebs