



ESPAÑA

(10) ES	(11) 453465	(10) A1
(21)	FECHA DE PRESENTACION	
(22)	19 NOV. 1976	

3.<sup>a</sup> COPIA  
PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO P 25 52 350.6	21.11.75	Rep. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C, C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS LIERES DE CATALIZADORES ESTABLES AL ALMACENAMIENTO.
---

(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
---

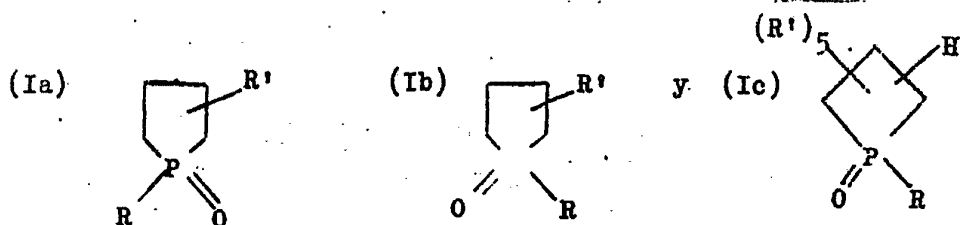
(72) INVENTOR (ES) Walter Schäfer., Kuno Wagner., Hans-Dieter Block
--

(73) TITULAR (ES)
-------------------

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

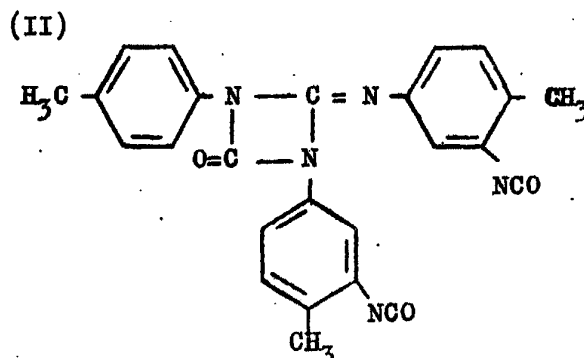
La presente invención se refiere a poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida y/o grupos uretonimina, estables al almacenamiento, o bien a soluciones de carbodiimidas conteniendo en caso dado grupos isocianato y/o uretoniminas en poliisocianatos libres de grupos carbodiimida. La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de tales productos mediante "heterogenocatálisis" así como a su empleo para la obtención de materiales sintéticos de poliuretano.

Las carbodiimidas 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 carbodiimidas, son aquéllos de las fórmulas generales



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).

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  $\alpha,\omega$ -diisocianato-bis-carbodiimidas,  $\alpha,\omega$ -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,



20

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, trifluoriguro 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 carbono, 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)carbodiimidas, o bien de sus uretoniminas con poliisocianatos.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de mezclas libres de catalizador, estables al almacenamiento, de mono- y/o poliisocianatos, en caso dado sólo parcialmente carbodiimidizados, que en caso dado contienen aún mono- y/o poliisocianatos libres de grupos carbodiimida, que se caracteriza porque mono- y/o poliisocianatos se ponen en  
10 contacto con 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  
15 peso molecular ligado covalentemente a esta matriz, preferentemente de un óxido fosfínico saturado o insaturado, de 5 miembros, o saturado de 4 miembros cíclico, después de alcanzar el grado de carbodiimidización deseado se retira el catalizador de alto peso molecular insoluble y a continuación se agregan, en caso dado, los  
20 mono- y/o poliisocianatos libres de grupos carbodiimida.

Objeto de la invención son también los productos así obtenidos y, además, también el empleo de las mezclas conteniendo grupos isocianato y carbodiimida o  
25 bien grupos uretonimina, según la presente invención, para la preparación de materiales sintéticos de poliuretano.

El peso molecular de los catalizadores a emplear según la presente invención es, por lo general, de  $> 2000$ . Preferentemente se emplean según la presente invención productos altamente reticulados.

5                    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  
10                    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  
15                    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  
20                    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.

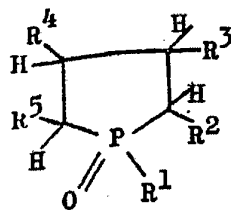
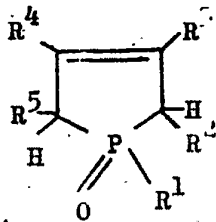
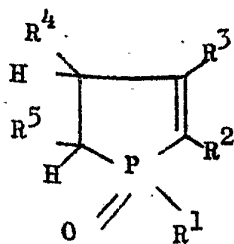
25                    Con especial preferencia se emplean óxidos fos-

fínicos cíclicos del tipo arriba descrito (fórmula  
Ia), así como los óxidos fosfínicos cíclicos derivados  
del mismo, que en el anillo pueden llevar adicionalmente  
5 sustituyentes con grupos funcionales para ligar enlaces  
covalentes, como catalizadores de carbodiimidización de  
bajo peso molecular para la obtención de los catalizado-  
res de carbodiimidización de alto peso molecular emplea-  
dos en el procedimiento de la presente invención.

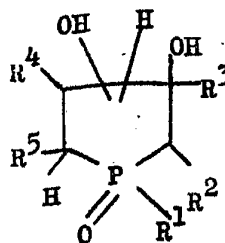
Otro tipo de compuestos preferente para la ob-  
10 tención de los catalizadores de carbodiimidización de al-  
to peso molecular empleados en el procedimiento de la pre-  
sente invención son los óxidos fosfínicos cíclicos, que  
se derivan de la fórmula general (Ib). Estos contienen,  
sin embargo, en el anillo o en el átomo de fósforo susti-  
15 tuyentes de alquilo, arilo o aralquilo con grupos funcio-  
nales o también grupos funcionales directamente en el ani-  
llo, a través de los cuales se pueden ligar enlaces cova-  
lentes con la matriz polímera.

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

(IIIa)



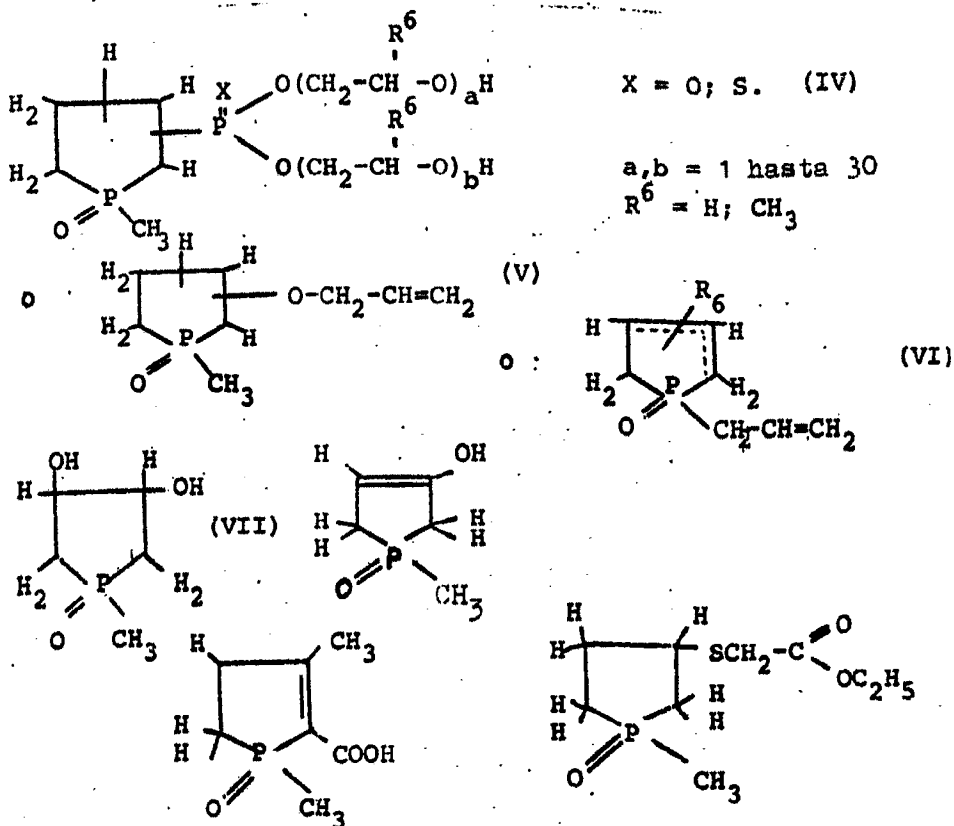
(IIIb)



(IIIc)

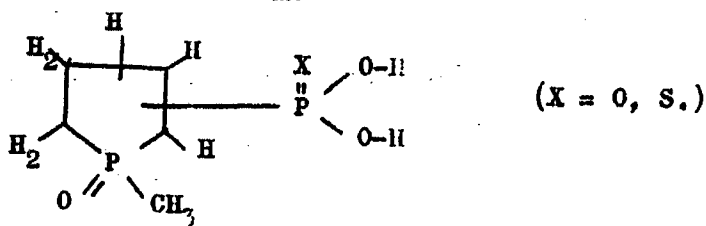
5 donde R<sup>1</sup> significa halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, con hasta 14 átomos de carbono, o un grupo amino, que puede estar sustituido por restos alquilo, alqueni-  
 10 lo, arilo o aralquilo con hasta 14 átomos de carbono, o un resto alquilo, alqueni-  
 15 lo, arilo o aralquilo llevando en caso dado grupos amino o hidroxilo con hasta 14, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> significan hidrógeno, halógeno, un grupo carboxi-  
 lo, restos C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo o alcoxycarbonilo, restos de éster de ácido fosfónico o restos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi o bien alquilmercapto, que en caso dado contienen aún grupos funcionales, tales como, por ejemplo, enlaces dobles C-C olefínicos, grupos amino o grupos hidroxilo.

Representantes típicos de tales compuestos son, por ejemplo:



5 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

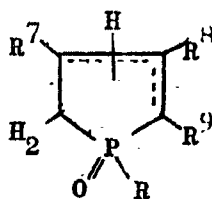


con óxido etilénico o bien óxido propilénico.

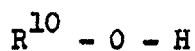
La reacción se efectúa aquí a 0-180°C, preferentemente a 50-150°C, y se puede realizar tanto a presión normal como también a presión más elevada, en caso  
5 dado también en un disolvente inerte.

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



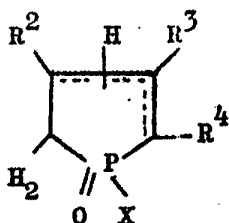
15 donde R significa un resto alquilo o un resto arilo con hasta 14 átomos de carbono y R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, independientes entre sí, significan un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo o hidrógeno, con un compuesto de fórmula general



20 donde R<sup>10</sup> 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 olefínicos, en presencia de catalizadores alcalinos.

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



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

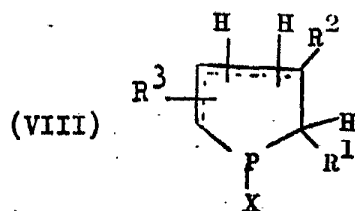
10 donde X significa un átomo de halógeno (por ejemplo, cloro, bromo o iodo) y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, independientes entre sí, significan un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo o hidrógeno, con un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo, compuestos de Grignard, cuyo resto orgánico puede contener los grupos funcionales deseados, tales como, por ejemplo, enlaces dobles C-C olefínicos. Como disolvente para esta reacción 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).

20 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.

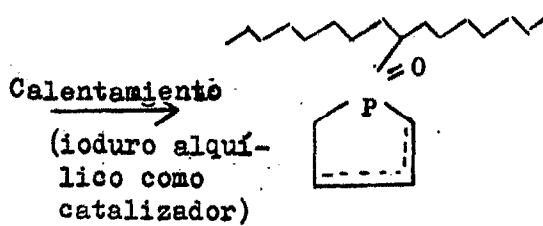
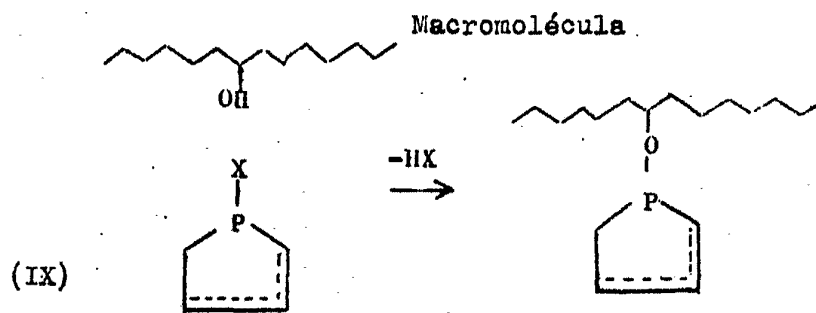
Bajo "etapas previas" de los catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular se han de entender, según la presente invención, por ejemplo, los compuestos de la clase



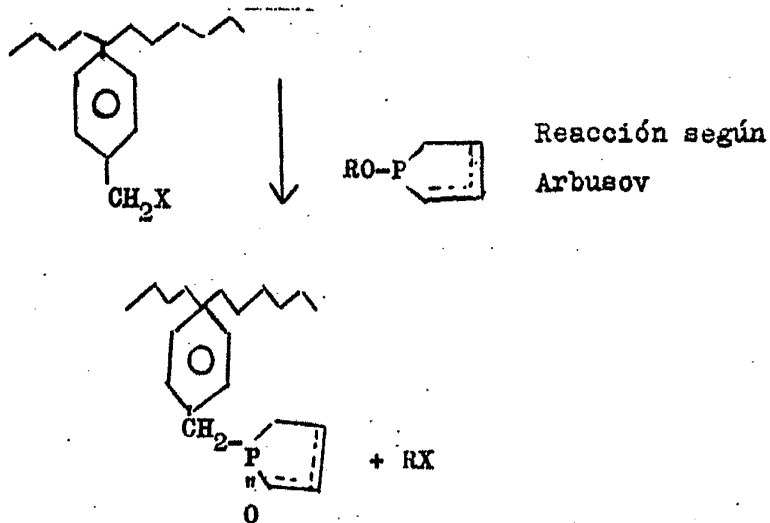
(véase patente US  
3 723 520)

donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> significan hidrógeno o restos de C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo y X significa halógeno.

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:

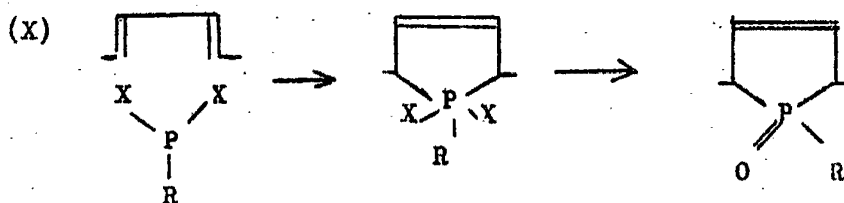


Otra posibilidad la ofrece la reacción según  
Arbusov



5            Ulteriores "etapas previas" de los catalizado-  
res de carbodiimidización son, por ejemplo, también los  
compuestos de la clase R-PX<sub>2</sub> (X = halógeno), donde el  
resto PX<sub>2</sub> 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 PX<sub>3</sub> con poliestireno.

10            Mediante reacción con dienos e hidrólisis a  
continuación se pueden transformar los compuestos R-PX<sub>2</sub>  
fácilmente en óxidos fosfínicos cíclicos:



15            Como armazón básico de alto peso molecular  
para los catalizadores a emplear en el procedimiento de  
la presente invención son adecuados los polímeros que  
contienen grupos funcionales para una unión de enlace  
al catalizador de carbodiimidización de bajo peso mole-  
cular. Por otra parte, naturalmente, también se puede  
partir para la obtención de los catalizadores de alto pe-  
so molecular de monómeros, que en el transcurso de la  
20            polimerización a un producto de alto peso molecular in-

corporan el catalizador de carbodiimidización de bajo peso molecular que lleva grupos funcionales adecuados.

5 Una matriz preferente para los catalizadores a emplear en el procedimiento de la presente invención son las resinas de poliéster insaturadas. Aquí 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 oléfínico adicional y la mezcla se calienta junto con los iniciadores de la reacción.

10

15 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, 20 ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidrof-

25

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 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 arbitrarias de los mismos. Como dioles entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), 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, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

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

Dioles preferentes son etandiol, propandiol así como los policondensados de los mismos, preferentemente hasta un peso molecular de 400, butendioles, butandioles así como las mezclas de estos dioles.

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

o fosfetánicos 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 dibenzofílico, peróxido p-clorobenzofílico, peróxido 2,4-diclorobenzofílico, peróxido succinílico, peróxido nonanoílico, peróxido lauroílico, los peroxiésteres, tales como peroctoato 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.

Los catalizadores a base de poliéster a emplear 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).

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

a través de grupos funcionales adecuados (por ejemplo, -OH, -NH<sub>2</sub> 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  
10 se puede, por ejemplo, copolimerizar uno de los compuestos de fórmula I, III, V, VI 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.

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 fosfolánicos halógeno-sustituídos, preferentemente  
20 con óxidos de 1-cloro-fosfolina.

                    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-  
25 o -3-ciclopenteno.

Catalizadores adecuados se pueden obtener también a través de polímeros funcionalizados con grupos  $-PX_2-$  ( $X = Cl, Br$ ), 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.

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 alquénilo, 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.

Catalizadores adecuados según 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 fosfolínico de efecto catalítico en la matriz (Patente US 3.723 520; Houben-Weyl, XII/1, página 150 (1963)).

5                   Con ayuda de los catalizadores descritos 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-toluidendiisocianato, 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-toluidendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, 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,  
5 arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se descri-  
ben, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601,  
(Patente US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo gru-  
pos carbodiimida, tal y como se describen en la patente  
alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocia-  
natos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330  
10 los poliisocianatos 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 holan-  
desa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan  
grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejem-  
15 plo, 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 publi-  
caciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliiso-  
cianatos que llevan grupos uretano, tal y como se des-  
criben, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la  
20 patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan gru-  
pos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778,  
los poliisocianatos 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 británi-  
25 ca 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 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.

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.

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

De entre los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, y aralifáticos tienen preferencia el tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexameti-

lendiisocianato, dicitclohexilmetandiisocianato, 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,  $\omega$ -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 se-  
parándole de nuevo por decantación o filtración. El gra-  
do de conversión se puede seguir fácilmente mediante me-  
10 dición del volumen del  $\text{CO}_2$  que se forma durante la reac-  
ción 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 tam-  
15 bién es posible desarrollar la carbodiimidización en  
forma continua en una columna siempre que mediante una  
disposición adecuada se cuide de una salida sin impedi-  
mento alguno del  $\text{CO}_2$  que se forma durante la reacción.

15 Naturalmente se pueden mezclar los mono- y/o  
poliisocianatos carbodiimidizados (en caso dado sólo par-  
cialmente) obtenidos según la presente invención a conti-  
nuación con ulteriores poliisocianatos. De esta manera  
se pueden obtener mezclas estables al almacenamiento de  
20 poliisocianatos de alta y/o baja molecularidad con carbo-  
diimidias o bien uretoniminas de alto y/o bajo peso mole-  
cular llevando en caso dado grupos isocianato.

25 Como los catalizadores de carbodiimidización  
empleados según 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  
10 a) Las mezclas parcialmente carbodiimidizadas (de un 5 a 60 %, preferentemente de un 10 a 50 %) de hexametilendiiisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (proporción de mezcla molar de los diisocianatos 0,1 : 1 hasta 10 : 1, preferentemente 0,5 : 1 hasta 2 : 1).

15 b) 4,4'-diisocianatodifenilmetano o toluilendiiisocianato parcialmente carbodiimidizado (de un 5 a 70 %, preferentemente de un 10 a 60 %).

20 c) Mezcla de 100 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o 1,5-naftilendiiisocianato y 5 a 150 partes en peso de diisocianatocarbonimidas del toluilendiiisocianato o bien de las correspondientes triisocianatouretoniminas.

d) Mezclas de 100 partes en peso de toluilendiiisocianato y 5 a 30 partes en peso de feniliiisocianato o toliliiisocianato carbodiimidizado, o bien de sus uretoniminas.

25 e) Mezcla de 100 partes en peso de toluilendiiisocianato modificado, que contiene un 10 a 40 % en peso de biuret-, alofanato-, uretan- o isocianurato-poliisocianatos a base

de tolulendiisocianato y 10 a 20 partes en peso de tolulendiisocianato carbodiimida o bien la correspondiente trisocianatouretonimina.

5

f) Mezcla de 100 partes en peso de biuretoliisocianatos del hexametilendiisocianato (preferentemente productos de reacción de 1 mol de agua y unos 2 a 3 moles de hexametilendiisocianato) y 10 a 150 partes en peso de la carbodiimida de hexametilendiisocianato o bien de los correspondientes uretoniminoliisocianatos.

10

g) Mezclas de 100 partes en peso de prepolímeros de  $\alpha, \omega$ -diisocianatos de 1 mol de  $\alpha, \omega$ -dihidroxipoliésteres o -poliésteres de la clase descrita más abajo y 1,4 a 2,5, preferentemente 1,6 a 2 moles de tolulendiisocianato, diisocianatodifenilmetano o hexametilendiisocianato y 5 a 30 partes en peso de carbodiimidas o bien carbodiimida-diisocianatos o bien de los correspondientes uretoniminoliisocianatos de fenilisocianato, tolilisocianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato o tolulendiisocianato.

15

20

Las carbodiimidas llevando en caso dado grupos isocianato, obtenidas según la presente 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 preparación de los más distintos materiales sintéticos duros hasta elásticos, en caso dado celulares, para la ob-

25

tención de lacas, revestimientos, recubrimientos, láminas y cuerpos conformados. Los poliuretanos obtenidos de esta manera contienen en la molécula polímera grupos carbodiimida o bien grupos uretonimina (= grupos carbodiimida enmascarados) incorporados fijemente, 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.

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 respecto a los isocianatos.

Bajo compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos se entienden, además de los compuestos que llevan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que llevan dos a ocho grupos hidroxilo, en especial aquéllos del peso molecular 400 a 10.000, preferentemente 800 a 6000, por ejemplo, los poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos y poliésteramidas, que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como son en sí conocidos para la

obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilengli-

col, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4),  
5 trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y  
10 polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

15 También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquéllos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como  
20 óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $BF_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos  
25 de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó

5           -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano,  
anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la  
presente invención también entran en consideración los  
poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejem-  
plo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y  
1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos  
poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90 %  
en peso referido a todos los grupos OH existentes en el  
poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear  
10 los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal  
y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de  
estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (pa-  
tentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695,  
patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos  
15 que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados espe-  
cialmente los productos de condensación de tioglicol  
consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxí-  
licos, formaldehido, ácidos aminocarboxílicos o amino-  
20 alcoholes. Según los co-componentes se trata en los pro-  
ductos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter,  
ésteramidas de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por  
ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glico-  
25 les, tales como dietilenglicol, trietilenglicol,  
4,4'-dioxetoxi-difenil-metilmetano, hexandiol y formal-

dehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

5 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, 10 tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus 15 anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úreas, así como los polioles naturales, 20 en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

25 Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo,

en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente, se pueden emplear las mezclas de los compuestos arriba mencionados que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular de 400-10.000, por ejemplo, las mezclas de poliéteres y poliésteres.

Como componentes de partida, en caso dado a emplear según la presente invención, también entran en consideración los compuestos que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular de 32-400. También en este caso se entienden bajo esto compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran por lo general 2 a 8 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos. Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, pro-

5 pilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y  
-(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-  
(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano,  
2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano,  
10 hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, qui-  
nita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol,  
tetraetilenglicol, polietilenglicoles con un peso mole-  
cular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles  
con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, poli-  
15 butilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-  
dihidroxidifenilpropano, di-hidroximetil-hidroquinona,  
etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropa-  
nol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-  
aminopropano, ácido 4-hidroxi- o -amino-ftálico, ácido  
20 succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazi-  
na y 4,4'-diaminodifenilmetano.

También en este caso se pueden emplear mezclas  
de los distintos compuestos conteniendo como mínimo dos  
átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocia-  
20 natos con un peso molecular de 32-400.

Si con las mezclas de poliisocianato, que con-  
tienen grupos carbodiimida según la presente invención,  
se han de fabricar materiales espumados, entonces se em-  
plean simultáneamente agua y/o sustancias orgánicas fá-  
25 cilmente volátiles como agentes de propulsión. Como agen-  
tes de propulsión orgánicos entran en consideración, por

ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-  
sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo,  
cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluór-  
triclorometano, clorodifluórometano, diclorodifluórmeta-  
5 no, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un  
efecto propulsor se puede lograr también mediante adición  
de compuestos que se descompongan a temperaturas superio-  
res a la temperatura ambiente bajo disociación de gases,  
por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos,  
10 tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente  
de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los  
agentes de propulsión se describen en el Kunststoff-  
Handbuch, tomo VII, editado por Viewég y Höchtlen, Carl-  
Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas  
15 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

En el empleo según la presente invención de las  
mezclas de poliisocianato carbodiimidizados se emplean  
frecuentemente, al mismo tiempo, catalizadores.  
Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en  
20 consideración aquéllos de clase conocida, por ejemplo,  
aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilami-  
na, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina,  
N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-  
(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina,  
25 N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato,  
N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina,

N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- $\beta$ -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí  
5 conocidas, de aminas secundarias, tales como dimetilamina y aldehidos, preferentemente formaldehido, o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol, bisfenol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como  
10 catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.  
15

Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984)  
20 por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos  
25 tales como hidróxido sódico, los alquilfenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholatos alcalinos, tales

como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

5 También se pueden emplear como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

10 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II), y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico, dicloruro dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialaurato dibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores  
15 arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en  
20 Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

25 Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

En la fabricación de materiales espumados se pueden emplear también, al mismo tiempo, aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma. Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

Asimismo se pueden emplear retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y

agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, trioreailfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibitoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolimerización o el procedimiento de semiprepolimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565, Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención,

se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

5 En la fabricación de material espumado se efectúa, según la presente invención, la espumación en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido, En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo conformado. La espumación en el molde se puede realizar de manera que la pieza conformada muestre estructura celular en su superficie, pero también se puede realizar de manera que la pieza conformada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención, se puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable, de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para llenar el interior del molde con material espumado. En este último de los casos se trabaja con "overcharging"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas US 1 178 490 y 3 182 104.

25 En el espumado en molde se emplean frecuentemente los "desmoldadores externos" en sí conocidos, ta-

les como aceites de silicona. Pero también se pueden emplear "desmoldeadores internos", en caso dado con los desmoldeadores externos, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2 121 670 y 2 307 589.

5                   Según la presente invención, se preparan materiales espumados que endurecen en frío (véase la patente británica 1 162 517, la publicación alemana DOS 2 153 086).

10                   Naturalmente, se pueden obtener también materiales espumados por espumación en bloque o por el procedimiento en sí conocido de banda de transporte doble.

Los ejemplos a continuación sirven para explicar la presente invención.

15                   Siempre que no se señale otra cosa, las indicaciones 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 34,3 partes en peso de esta mezcla de isómeros de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (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

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 20 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

10 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 benzoílico 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.

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

Ejemplo 4

20 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-

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.

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

#### Ejemplo 5

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.

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

5 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 15 de H<sub>2</sub>O, se concentra por evaporación, se digiere con 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

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.

5 El producto se separa por filtración y se trata con tolueno y cloroformo.

Con ayuda del catalizador se puede carbodiimidar 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  
15 se recoge aún 3 veces en percloroetileno y en cada caso se separa el disolvente por destilación.

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 10 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 1.1 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 dibenzóilico  
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 benzóil-

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), disueltos en 20 partes en peso de diclorobenceno, se  
10                   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-toluilendiisocianato. De 70 partes en peso de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (80 : 20) se desarrollan a 170°C bajo los efectos de 2 partes en peso de catalizador, en el transcurso de 10 minutos, 3 l de dióxido  
20                   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 benzoílico 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-toluidiisocianato (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 benzoílico bajo agitación lentamente a 150°C y se sigue agitando durante 1/2 hora. El producto grumoso que se forma se extrae durante 2 días con tolueno y durante 2 días con cloroformo. Contenido en fósforo = 2,4 %.

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-

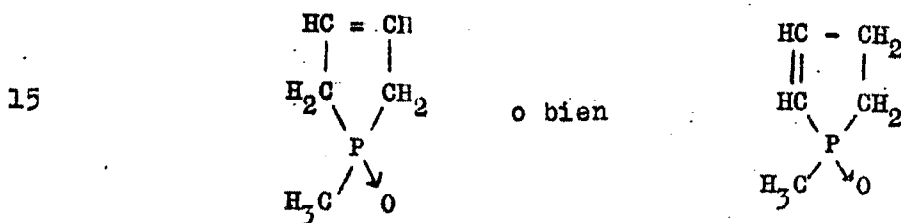
diisopropilfenil)-carbodiimida del p.eb. 165-168°C/0,1 Torr (71 % de la teoría).

Ejemplo 17

5 1500 g de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluiden-  
diisocianato (80/20) se calientan con 50 g de un catali-  
zador 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 (ensayo comparativo)

Si se procede según el ejemplo 17 y se emplea  
para la formación de las isocianatocarbodiimidas e iso-  
cianatopolicarbodiimidas en forma de una homogéneo-catáli-  
sis 4 partes en peso de los óxidos fosfolínicos isómeros



entonces se presenta ya a temperatura ambiente una for-  
mación continuada de carbodiimida. La reacción, sin em-  
bargo, no se puede parar y, por lo tanto, no se pueden  
obtener soluciones estables de carbodiimida-diisocianatos  
20 o bien de uretonimin-triisocianatos en poliisocianato

monómero en exceso. Ya después de 2 horas ha solidificado una solución de éstas a una espuma frágil. Si, como comparación a la solución, se le agregan 1-5 % en peso de  $\text{POCl}_3$ , cloruro de zinc, cloruro de ácido dimetilcarbamídico,  $\text{PCl}_5$ , cloruro de aluminio,  $\text{BF}_3$  o  $\text{HCl}$  gaseoso como inhibidores, después de haberse liberado unos 76 l de  $\text{CO}_2$  (medido a  $20^\circ\text{C}$ ), entonces si bien se presenta un frenado de la ulterior formación de carbodiimida, sin embargo, el contenido en  $\text{NCO}$  de la solución sigue decayendo bajo aumento de la viscosidad y desarrollo continuo de  $\text{CO}_2$ . Tales soluciones no se pueden transportar en recipientes cerrados y representan debido al desarrollo de altas presiones de  $\text{CO}_2$  unas fuentes de peligro considerables, ya que los recipientes pueden explotar espontáneamente.

#### Ejemplo 19

Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 17, pero el catalizador ya empleado una vez se utiliza por segunda vez y el desarrollo de  $\text{CO}_2$  se registra gráficamente en dependencia del tiempo. Se aprecia prácticamente el mismo desarrollo de la curva como en el primero de los ensayos. También después de haberle empleado 10 veces se puede volver a emplear siempre de nuevo el catalizador si se ha cuidado de que una vez efectuada la filtración del catalizador éste se haya

liberado por lavado con un disolvente inerte del isocianato adherido.

Ejemplo 20

5 300 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.

10 Ejemplo 21

15 168 g de 1,6-hexametilendiisocianato se calientan con 5 g de un catalizador según el ejemplo 13 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 %. La cromatografía del gel indica que más de un 80 % de los grupos carbodiimida han reaccionado con el isocianato libre a grupos uretonimina.

20 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 22

Una mezcla de 111 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano y 84 partes en peso de 1,6-hexametilendiisocianato se calienta a 160°C y se mezcla con 5 g de un catalizador según el ejemplo 13. 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 %).

Ejemplo 23

500 g (2 moles) de difenilmetan-4,4'-diisocianato se calientan con 20 g del catalizador del ejemplo 15 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.

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.

- 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

Ejemplo 24

En 225 g de difenilmetan-4,4'-diisocianato se introducen 17,4 g de una mezcla de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (proporción de isómeros 80 : 20) y se carbodiimidiza con 5 g del catalizador del ejemplo 5 la a 80°C. Después de que en el transcurso de 15 minutos se han desarrollado 1,1 l de dióxido de carbono, se separa el producto por succión. Se obtiene un producto que a temperatura ambiente se mantiene líquido y que tiene un contenido en NCO de un 31 % y una viscosidad de  $\eta_{24} = 26$  cP.

Ejemplo 25

Se mezclan 100 partes en peso de un poliol con el índice OH de 28 y una funcionalidad media de 3, preparado por adición de óxido propilénico y óxido etilénico a trimetilolpropano como iniciador, 3 partes en peso de agua, 4 partes en peso de diisopropanolamina, 1 parte en peso de trietanolamina, 0,2 partes en peso de trietilamina, 0,15 partes en peso de 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano y 1 parte en peso de un estabilizador de silicona. A esta mezcla se le agregan 50,5 partes en peso del producto del ejemplo 17 y se agita bien. El material espumado que se forma con el peso específico 41 kg/m<sup>3</sup> tiene, según DIN 53577, una resistencia al recalcamiento al 40 % aproximadamente doble (4,02 k

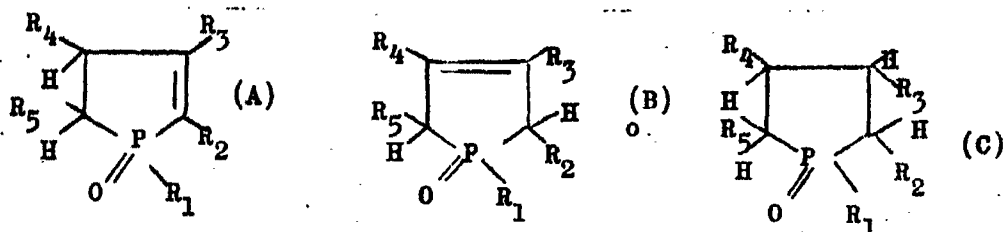
Pascal) que un material espumado obtenido en forma análoga de una mezcla sin modificar de 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (80 : 20).

5            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

5           1.- Procedimiento para la obtención de productos libres de catalizadores, estables al almacenamiento, de mono- y/o poliisocianatos, en caso dado sólo parcialmente carbodiimidizados, que en caso dado contienen  
10           mono- y/o poliisocianatos libres de grupos carbodiimida, caracterizado porque mono- y/o poliisocianatos se ponen en contacto con compuestos de alto peso molecular insolubles en poliisocianatos que catalizan la formación  
15           de grupos carbodiimida de grupos isocianato y que se componen de una matriz de alto peso molecular y de catalizadores de carbodiimidización de bajo peso molecular ligados a través de enlaces covalentes a o en esta matriz, después de alcanzar el grado de carbodiimidización deseado se retira el catalizador de alto peso molecular insoluble, y a continuación se agregan mono- y/o poliisocianatos en caso dado libres de grupos carbodiimida.

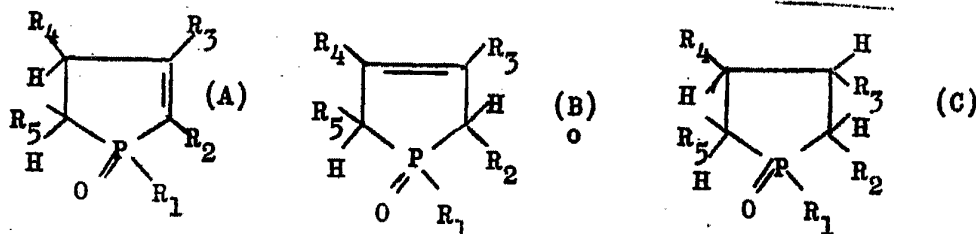
20           2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de carbodiimidización de alto peso molecular se emplean aquéllos que se componen de una matriz de resina de poliéster, que contiene grupos catalíticamente activos de fórmula general



5 donde R<sub>1</sub> significa un resto alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 14 átomos de carbono y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> significan hidrógeno, halógeno, restos C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>-alquilo, arilo o aralquilo, restos alcocarbonilo, éster ácido fosfónico o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-oxialquilo o restos mercaptoalquilo o HO, donde los grupos catalíticamente activos (A), (B) o bien (C) están enlazados a través de como mínimo uno de los restos R<sub>1</sub> hasta R<sub>5</sub> 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.

10

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de carbodiimidación de alto peso molecular se emplean aquéllos que se componen de una matriz de poliestireno en caso dado reticulada a través de divinilbenceno, que contiene grupos catalíticamente activos de fórmula general



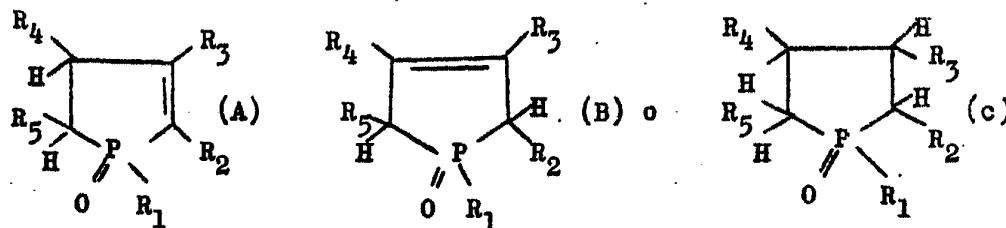
5

10

15

donde  $R_1$  significa un resto alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 14 átomos de carbono y  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  significan hidrógeno, halógeno, restos  $C_1-C_{14}$ -alquilo, arilo o aralquilo, restos alcoxycarbonilo, éster de ácido fosfónico o  $C_1-C_4$ -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  $R_1$  a  $R_5$  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 como catalizadores de carbodimidización de alto peso molecular se emplean aquéllos que se componen de una matriz de alcohol polivinílico, que contiene grupos catalíticamente activos de las fórmulas generales



5

donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen los significados arriba indicados, pero donde, sin embargo, uno de los restos R<sub>1</sub> hasta R<sub>5</sub> significa la matriz de alcohol polivflico.

5.- Procedimiento para la obtención de productos libres de catalizadores estables al almacenamiento, tal y como queda sustancialmente descrito.

10

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 NOV 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MUDER  
p. Firmado: L. Gomez Acebo y Muder