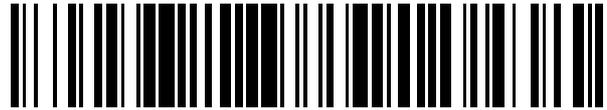


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 341**

51 Int. Cl.:

**B01D 1/22** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/82** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C07C 263/18** (2006.01)  
**C07C 263/20** (2006.01)  
**B01J 19/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2009 E 09779773 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2300149**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de isocianato no transformado a partir de su producto de reacción**

30 Prioridad:

**08.07.2008 EP 08104668**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.03.2013**

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY  
GMBH (100.0%)  
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32  
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**KLAPDOHR, SIMONE;  
WALTHER, BURKHARD;  
MACK, HELMUT;  
CAI, ZHIZHONG;  
MARC, LAURENT;  
MEZGER, JOCHEN;  
AUSTERMANN, TOBIAS y  
FLAKUS, SILKE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 398 341 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la eliminación de isocianato no transformado a partir de su producto de reacción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de isocianato a partir de un producto de reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos.

5 Isocianatos son valiosas materias primas y se emplean, a modo de ejemplo, para la obtención de poliuretanos y poliureas. A tal efecto, los isocianatos se hacen reaccionar con polialcoholes, o bien poliaminas. Los productos obtenidos juegan un papel importante, a modo de ejemplo, en la obtención industrial de productos químicos, pegamentos, materiales sintéticos y pinturas. No obstante, debido a la distribución de pesos moleculares producida en la obtención, los productos de reacción contienen frecuentemente cantidades de isocianatos monómeros no transformados o productos de reacción de bajo peso molecular, que presentan grupos isocianato. Estos pueden desgasificarse a partir de los productos de reacción y constituir una carga para la salud del elaborador y clientes finales como sustancias irritantes, sensibilizantes o tóxicas. Además, los isocianatos monómeros o productos de bajo peso molecular que quedan en el producto pueden influir desfavorablemente sobre las propiedades del producto.

15 Un método conocido para eliminar diisocianato monómero y productos de reacción de bajo peso molecular a partir de mezclas de reacción es una destilación. A modo de ejemplo, por la EP 105242A2 es conocida la reducción del contenido en monómero remanente de un producto de reacción de isocianato mediante destilación, con ayuda de un evaporador de capa fina, diluyéndose el producto de reacción en primer lugar con un disolvente inerte. No obstante, esto tiene el inconveniente de que al menos una parte de disolvente inerte permanece en el producto, y puede conducir a problemas en aplicaciones sucesivas. En el caso de cambios de producto es necesaria además una costosa limpieza de la instalación. Además, este método según el estado de la técnica es complicado técnicamente, y por consiguiente es costoso.

25 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento flexible desde el punto de vista del proceso y económico para la eliminación de isocianato a partir de un producto de reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos. El procedimiento será realizable de modo sencillo, y garantizará una calidad de producto buena y reproducible. Además, se podrán purificar también productos de reacción altamente viscosos sin la adición de un disolvente inerte.

30 La solución de este problema es un procedimiento para la eliminación de isocianato a partir de un producto de reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos, aplicándose el producto de reacción sobre la superficie de un cuerpo rotatorio A, fluyendo el producto de reacción sobre la superficie del cuerpo rotatorio A a una zona externa de la superficie del cuerpo rotatorio A, y evaporándose en este caso el isocianato, que se empleó para la obtención del producto de reacción y no se transformó, a partir de la mezcla.

35 El cuerpo rotatorio A se puede realizar en forma de disco, jarra, anillo o cono, considerándose preferente un disco giratorio horizontal, o que diverge de la horizontal en hasta 45°. Normalmente, el cuerpo A presenta un diámetro de 0,10 m a 0,30 m, preferentemente 0,20 m a 2,0 m, y de modo especialmente preferente de 0,20 m a 1,0 m. La superficie puede ser lisa o presentar, a modo de ejemplo, estructuras en forma de acanaladuras o espirales, que ejercen influencia sobre el tiempo de residencia de la mezcla de reacción. Convenientemente, el cuerpo A está incorporado en un depósito resistente respecto a las condiciones del procedimiento según la invención.

40 La velocidad de giro del cuerpo A, así como la cuota de dosificación del producto de reacción son variables. Habitualmente, la velocidad de reacción en revoluciones por minuto asciende a 1 hasta 20000, preferentemente 100 a 5000, y de modo especialmente preferente 500 a 3000. El volumen del producto de reacción, que se encuentra por unidad de área de la superficie caliente en el cuerpo rotatorio A, asciende típicamente a 0,03 hasta 40 mL/dm<sup>2</sup>, preferentemente 0,1 a 10 mL/dm<sup>2</sup>, de modo especialmente preferente 1,0 a 5,0 mL/dm<sup>2</sup>. El tiempo de residencia medio (media de frecuencia del espectro de tiempo de residencia) de la mezcla es dependiente, entre otras cosas, del tamaño de la superficie, del tipo de producto de reacción y del isocianato contenido, de la temperatura de la superficie, así como de la velocidad de giro del cuerpo rotatorio A, y normalmente se sitúa entre 0,01 y 60 segundos, de modo especialmente preferente entre 0,1 y 10 segundos, en especial 1 a 7 segundos, y por consiguiente se puede considerar marcadamente corto. Esto garantiza que la medida de posibles reacciones de descomposición y al formación de productos indeseables se reducen en gran medida, y por consiguiente se conserva la calidad de los substratos.

50 En una forma preferente de ejecución de la invención, la eliminación de isocianato se efectúa por medio de una instalación que presenta

α) un cuerpo A rotatorio alrededor de un eje de rotación de disposición céntrica, y

β) un sistema de dosificación.

En otra forma de ejecución, la instalación puede presentar un dispositivo de extinción. El dispositivo de extinción se presenta preferentemente como al menos una pared refrigerante que rodea el disco rotatorio, sobre la que incide el producto de reacción tras abandonar la superficie. En esta forma de ejecución, el procedimiento según la invención garantiza que el producto de reacción, a partir del cual se debe eliminar el isocianato, se pueda calentar fuertemente a través del cuerpo A en un tiempo muy corto, impidiéndose a través de la extinción subsiguiente reacciones secundarias indeseables, ocasionadas por vía térmica. El enfriamiento abrupto por medio del dispositivo de extinción se efectúa en un intervalo de un máximo de cinco segundos, preferentemente en el intervalo de sólo un segundo.

Para una eliminación efectiva de isocianato, también puede ser conveniente conducir el producto de reacción varias veces sobre la superficie del cuerpo rotatorio A. En otra forma de ejecución de la invención, la superficie se extiende a otros cuerpos rotatorios, de modo que el producto de reacción de la superficie del cuerpo rotatorio A llega a la superficie de al menos otro cuerpo rotatorio. Los otros cuerpos rotatorios presentan convenientemente estructura correspondiente al cuerpo A. Típicamente se alimenta entonces al cuerpo A los demás cuerpos con el producto de reacción. El producto de reacción abandona este cuerpo adicional, al menos uno, y después, en caso necesario, se puede enfriar de manera abrupta por medio del dispositivo de extinción.

Preferentemente se debe considerar que el producto de reacción sobre la superficie del cuerpo rotatorio A se presenta en forma de una película, que presenta un grosor medio entre 0,1 µm y 6,0 mm, preferentemente entre 60 y 1000 µm, de modo especialmente preferente entre 100 y 500 µm.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo a presión normal o bajo ligera sobrepresión, y también en una atmósfera de gas protector anhidro. No obstante, convenientemente también se puede generar un vacío, habiéndose mostrado convenientes en suma presiones entre 0,001 mbar y 1100 mbar, de modo especialmente preferente entre 0,01 mbar y 40 mbar, en especial entre 0,02 mbar y 20 mbar. Una forma preferente de ejecución de la presente invención prevé además que el isocianato se expulse con un gas o aire anhidro, en especial gas inerte. Además se debe considerar preferente aplicar un vacío, y descargar el isocianato evaporado con un gas o aire anhidro, en especial gas inerte.

La temperatura del cuerpo rotatorio A, en especial de la superficie dirigida a la mezcla, se puede variar en amplios intervalos, y depende tanto de los productos de reacción empleados, el isocianato, el tiempo de residencia en el cuerpo A, como también de la presión. Se han mostrado convenientes temperaturas entre 70 y 300°C, de modo especialmente preferente entre 25 y 270°C, en especial entre 150 y 250°C. El cuerpo rotatorio A y/o el producto de reacción se puede calentar eléctricamente, con un líquido portador de calor, con vapor, con un láser, con radiación de microondas, o por medio de radiación infrarroja.

Además se ha mostrado conveniente condensar el isocianato evaporado en un cuerpo con una temperatura entre -196°C y 120°C, de modo especialmente preferente entre -78°C y 20°C, en especial entre -78 y 0°C. En este contexto, una forma de ejecución preferente prevé que el cuerpo rotatorio A está rodeado al menos por una superficie en la que se puede condensar isocianato, siendo preferente que la superficie presente una inclinación, de modo que el isocianato condensado se aleje del cuerpo rotatorio A mediante gravitación a lo largo de la superficie.

No obstante, también puede ser conveniente calentar la superficie que envuelve el cuerpo A para impedir una condensación de isocianato. El isocianato evaporado se puede evacuar mediante un vacío o una corriente de gas inerte en esta forma de ejecución.

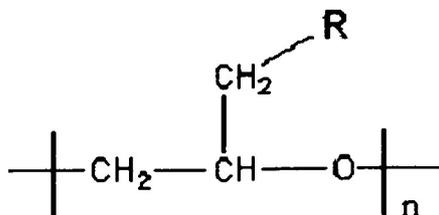
El contenido en isocianato de los productos de reacción empleados no es crítico. El procedimiento según la invención es especialmente apropiado si el contenido en isocianato de los productos de reacción empleados, directamente antes de la aplicación sobre la superficie del cuerpo rotatorio A, se sitúa entre un 0,01 y un 95 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 0,1 y un 75 % en peso, en especial entre un 0,2 y un 67 % en peso, referido al peso total del producto de reacción. En este caso, se debe considerar preferente que el contenido en isocianato en la mezcla, tras la eliminación de isocianato mediante evaporación en la superficie del cuerpo rotatorio A, se sitúe entre un 0,001 y un 10 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 0,02 y un 5 % en peso, en especial entre un 0,05 y un 2 % en peso, referido al peso total del producto de reacción.

En el caso de isocianato se trata preferentemente de un compuesto alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático, preferentemente de un diisocianato o triisocianato, pudiéndose tratar también de mezclas de estos compuestos. En este caso se debe considerar preferente que el producto de reacción se base en la reacción de 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI) y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de m-xileno (MXDI),

5 diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI), diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H12MDI), 1,5-diisocianato de naftalina, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), así como diisocianato de 1,12-dodecano (C12DI) con compuestos reactivos frente a isocianatos.

10 La presente invención prevé que se elimine del producto de reacción preferentemente 1,16-diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI) y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de m-xileno (MXDI), diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI), diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H12MDI), 1,5-diisocianato de naftalina, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), así como diisocianato de 1,12-dodecano (C12DI).

15 En el caso de compuestos reactivos frente a isocianatos se trata preferentemente de compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos amino. Son especialmente preferentes polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de polibutadieno y polioles de policarbonato. Los polioles y/o las poliaminas contienen preferentemente entre dos y diez, de modo especialmente preferente entre dos y tres grupos hidroxilo y/o grupos amino, y poseen un peso molecular promedio en peso entre 32 y 20000, de modo especialmente preferente entre 90 y 18000 g/mol. Como polioles son apropiados preferentemente los polihidroxicompuestos líquidos preferentemente a temperatura ambiente, vítreos, sólidos/amorfos o cristalinos. Como ejemplos típicos se deberían citar polipropilenglicoles difuncionales. También se pueden emplear copolímeros estadísticos que presentan grupos hidroxilo, y/o copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Polioles de poliéter apropiados son los poliéteres conocidos en sí en la química de poliuretanos, como los polioles obtenidos bajo empleo de moléculas iniciadoras a partir de óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano o epiclorhidrina. Concretamente, también son apropiados poli(oxitetrametil)glicol (poli-THF), 1,2-polibutilenglicol, o sus mezclas. En especial son apropiados óxido de polipropileno y óxido de polietileno, y sus mezclas. Otro tipo de copolímero empleable como componente de polioliol, que presenta grupos hidroxilo en posición terminal, es obtenible según la fórmula general (por ejemplo por medio de "Controlled" High-Speed Anionic Polymerization según Macromolecules 2004, 37, 4038-4043):



30 en la que R es igual o diferente, y se representa preferentemente mediante OMe, OiPr, Cl o Br.

Además son apropiados como componente de polioliol los di-, o bien polioles de poliéster líquidos a 25°C, vítreos amorfos o cristalinos, que se obtienen mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos, como ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico y/o ácido graso dímero, con dioles, o bien trioles de bajo peso molecular, como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcohol graso dímero, glicerina y/o trimetilolpropano.

35 Otro grupo de polioles apropiado son los poliésteres, por ejemplo, a base de caprolactona, que se denominan también "policaprolactonas". Otros polioles empleables son polioles de policarbonato y dioles dímeros, así como polioles a base de aceites vegetales y sus derivados, como aceite de ricino y sus derivados, o aceite de habas de soja epoxidado. Además entran en consideración policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, que son accesibles mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Concretamente son apropiados etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, chinita, manita, sorbita,

metilglicósido y 1,3,4,6-dianhidrohexitas. También se pueden emplear como polioles los polibutadienos hidroxifuncionales, que son accesibles, entre otros, bajo el nombre comercial "Poly-bd®", así como sus análogos hidrogenados. Además entran en consideración polisulfuros hidroxifuncionales, que se distribuyen, por ejemplo, bajo el nombre comercial "Thiokol® NPS-282", así como polisiloxanos hidroxifuncionales.

5 Como poliaminas empleables según la invención son apropiadas en especial hidrazina, hidrato de hidrazina e hidrazinas substituidas, como N-metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, dihidrazidas de ácido, ácido adípico, ácido metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico, ácido tereftálico, hidrazidas de semicarbazidoalquilen, como hidrazida de ácido 13-semicarbazidopropiónico, carbazinéster de semicarbazidoalquilen, como por ejemplo  
10 carbazinéster de 2-semicarbazidoetilo y/o compuestos de aminosemicarbazida, como semicarbazidocarbonato de 13-aminoetilo.

También son apropiadas poliaminas, por ejemplo aquellas que se distribuyen bajo el nombre comercial Jeffamine® (se trata de polieterpoliaminas).

15 Como polioles y/o poliaminas entran en consideración también las especies conocidas como los denominados prolongadores de cadenas, que reaccionan en la obtención de poliuretanos y poliureas con grupos isocianato excedentes, presentan normalmente un peso molecular por debajo de 400, y se presentan frecuentemente en forma de polioles, aminopolioles o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas.

Prolongadores de cadenas apropiados son, a modo de ejemplo:

- \* Alcanodiolos, como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,3-dimetilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol,
- 20 \* eterdioles, como dietilenglicol, trietilenglicol o dihidroxietiléter de hidroquinona,
- \* hidroxicapronato de hidroxibutilo, hidroxibutirato de hidroxihexilo, adipato de hidroxietilo y tereftalato de bishidroxietilo, y
- \* poliaminas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metil-pentametilendiamina, dietilentriamina, 1,3-, así como  
25 1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano.

Finalmente menciónese que los polioles y/o las poliaminas pueden contener dobles enlaces, que pueden resultar de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga o alcoholes grasos. Una funcionalización con dobles enlaces olefínicos es posible, por ejemplo, también mediante la incorporación de grupos vinílicos o alílicos. Estos pueden proceder, a modo de ejemplo, de ácidos insaturados, como anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico o ácido metacrílico, así  
30 como de sus respectivos ésteres.

En el sentido de la invención es especialmente preferente el producto de reacción que se basa en polipropilendiol, polipropilentriol, polipropilendiol, polietilendiol, polietilentriol, polietilenpoliol, polipropilendiamina, polipropilentriamina, polipropilendiol, poli-THF-diamina, polibutadiendiol, poliesterdiol, poliestertriol, poliesterpoliol, poliestereterdiol, poliesteretertriol, poliestereterpoliol, de modo especialmente preferente  
35 polipropilendiol, polipropilentriol, poli-THF-diol, polihexanodiolcarbamotodiol, policaprolactamadiol, policaprolactamatril y agua como compuesto reactivo frente a isocianatos. Además, también se puede tratar de mezclas de los citados compuestos.

En este contexto se ha mostrado especialmente sorprendente que el procedimiento según la invención es apropiado de modo extraordinario también para la eliminación de isocianato a partir de líquidos altamente viscosos, pudiéndose  
40 eliminar también cantidades mínimas de isocianato de manera efectiva. Además de la viscosidad, también juegan un papel importante las propiedades químicas de los productos de reacción empleados. El procedimiento según la presente invención proporciona resultados extraordinarios tanto para poliuretanos, como también para poliureas, así como para mezclas de isocianato oligómeras. Además, el procedimiento según la invención es realizable con gasto de instalación reducido, siendo posibles rendimientos de sustancia relativamente elevados. Por consiguiente, el  
45 procedimiento reivindicado, también para la purificación a escala industrial de productos de reacción de isocianato, proporciona una alternativa muy económica a los procedimientos ya conocidos.

Una forma especial de ejecución de la presente invención prevé que se emplee un producto de reacción que se obtuvo mediante reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos en un reactor, que presenta

α) un cuerpo caliente B rotatorio alrededor de un eje de rotación de disposición preferentemente centrada,

β) un sistema de dosificación, y

5 γ) una instalación de extinción,

a) aplicándose el isocianato y los compuestos reactivos frente a isocianatos por separado o como mezcla, en caso dado con otros componentes, con ayuda del sistema de dosificación en la superficie del cuerpo rotatorio B, de modo que una película que contiene compuestos reactivos frente a isocianatos e isocianato fluye sobre la superficie del cuerpo rotatorio B hacia una zona externa de la superficie caliente del cuerpo rotatorio B,

10

b) abandonando la película la superficie como producto de reacción que contiene poliuretano y/o poliurea, y

c) enfriándose la composición de reacción de manera abrupta por medio de la instalación de extinción tras abandonar la superficie caliente,

15

situándose la temperatura de la superficie del cuerpo rotatorio B entre 70 y 300°C, de modo especialmente preferente entre 160 y 250°C, y ascendiendo el enfriamiento abrupto de la composición de reacción efectuado por medio de la instalación de extinción al menos a 30°C.

En general, la instalación de extinción se presenta preferentemente en forma de una o varias paredes refrigerantes, que posibilitan el enfriamiento abrupto de la mezcla de reacción. Las paredes refrigerantes, que son frecuentemente cilíndricas o cónicas, presentan una superficie lisa o rugosa, cuya temperatura se sitúa típicamente entre -50°C y 200°C. El enfriamiento abrupto de la composición de reacción, efectuado por medio de la instalación de extinción, asciende preferentemente al menos a 50°C, preferentemente al menos 100°C.

20

En este caso, el cuerpo rotatorio B está creado convenientemente de modo correspondiente al cuerpo A. En este es ventajoso que tanto la obtención del producto de reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos, como también la eliminación de isocianato del producto de reacción, se pueden llevar a cabo con la misma instalación.

25

La proporción molar de grupos isocianato del componente de isocianato empleado respecto a la suma de grupos amino y/o grupos hidroxilo de los polioles y/o poliaminas empleados se sitúa preferentemente entre 0,1 y 20, de modo especialmente preferente entre 1,3 y 10, en especial entre 1,8 y 5.

En el procedimiento según la invención se emplea preferentemente un catalizador apropiado para la obtención de poliuretanos o poliureas como componente de la mezcla de reacción de partida. Como catalizadores son apropiados los catalizadores de química de poliuretano conocidos en sí, habituales, como ácidos, por ejemplo ácido paratoluenosulfónico o aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, trietilendiamina (DABCO), o aquellas que presentan átomos, como por ejemplo Sn, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Cu, Zn, Zr, Ti, Hf, Al, Th, Ce, Bi, Hg, N, P. La proporción molar catalizador/isocianato es dependiente del tipo de isocianato y del tipo de catalizador, y se sitúa normalmente entre 0 y 0,1, preferentemente 0 a 0,03.

35

La temperatura del cuerpo caliente B y el tiempo de contacto sobre este cuerpo se ajusta preferentemente de modo que ha reaccionado entre un 5 y un 99,99 % en peso del máximo de grupos isocianato susceptibles de reacción con la cantidad empleada de polioliol, y en caso dado amina, preferentemente con grupos hidroxilo, y en caso dado amina, del polioliol, y en caso dado de la amina.

#### 40 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en un cuerpo rotatorio A, que se presentaba como un disco lisa (constituido por cobre con superficie cromada) con un diámetro de 20 cm, que se calentó y se encontraba en un eje vertical. También en los documentos WO00/48728, WO00/48729, WO00/48730, WO00/48731 y la WO00/48732 se describen más detalladamente reactores similares. El disco estaba rodeado por una carcasa metálica, a la que se puede aplicar un vacío. El producto estaba recogido en un recipiente atornillado, cerrado.

45

**Ejemplo 1: obtención de un prepolímero de poliuretano con exceso quintuple de diisocianato de isoforona**

5 Se mezcló PPG 2000 (Arcol®PPG-2000, firma Bayer) con 233,4 g de diisocianato de isoforona (IP-DI) (proporción NCO/OH 6 : 1) y se mezcló a 50°C con 60 mg de dibutilestano dilaurato (DBTL). Después de 3 h, el contenido en NCO, que se midió tras toma de muestra en la mezcla, ascendía apenas a un 12,6 % en peso. El producto claro, incoloro, se enfrió y se empleó para el ejemplo 2. El contenido en IPDI se determinó por medio de GC y ascendía a un 26,7 % en peso.

**Ejemplo 2: eliminación de compuestos de isocianato a partir de un prepolímero de poliuretano (ejemplo 1) en vacío**

10 Se aplica un prepolímero de poliuretano (ejemplo 1), con un contenido en monómero restante en IPDI de un 26,7 % en peso y una viscosidad de 1040 mPas (23°C, según Brookfield), así como un contenido en NCO inicial de un 12,6 % en peso, en el centro de la superficie de un disco rotatorio, caliente a 200°C. El disco rota con 2000 rpm. A aproximadamente 8 mbar el prepolímero se dosifica con una bomba de rueda dentada con 1 ml/s sobre el disco, y fluye como película hacia fuera debido a las fuerzas centrífugas. El prepolímero fluye hacia abajo en la pared de la carcasa vertical tras abandonar el disco, y se recoge. Este abandona el sistema con aproximadamente 90°C. El contenido en NCO del prepolímero recogido asciende apenas a un 9,8 % en peso. El contenido en monómero (IPDI) asciende a un 19,5 % en peso. La distribución de peso molecular de las fracciones de polímero (determinada mediante GPC) permanece inalterada.

**Ejemplo 3: eliminación de compuestos de isocianato a partir de un prepolímero de poliuretano comercial en vacío**

20 Se aplica un prepolímero de poliuretano (Conipur M 865 Z, basado en diisocianato de isoforona (IPDI)), con una viscosidad de aproximadamente 5450 mPa.s, un contenido en NCO de un 3,9 % en peso y un contenido en monómero (IPDI) de un 2,6 % en peso, en el centro de la superficie de un disco rotatorio A, caliente a 200°C. El disco rota con 2000 rpm. A aproximadamente 4 mbar el prepolímero se dosifica con una bomba de rueda dentada con 1 ml/s sobre el disco, y fluye como película hacia fuera debido a las fuerzas centrífugas. El prepolímero fluye hacia abajo en la pared de la carcasa vertical tras abandonar el disco, y se recoge. Este abandona el sistema con aproximadamente 90°C. El contenido en NCO del prepolímero recogido asciende apenas a un 3,5 % en peso. El contenido en monómero (IPDI) asciende ahora apenas a un 1,7 % en peso.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la eliminación de isocianato a partir de un producto de reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos, caracterizado porque se aplica el producto de reacción sobre la superficie de un cuerpo rotatorio A, fluyendo el producto de reacción sobre la superficie del cuerpo rotatorio A a una zona externa de la superficie del cuerpo rotatorio A, y evaporándose en este caso isocianato, que se empleó para la obtención del producto de reacción y no se transformó, a partir de la mezcla.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo rotatorio A se presenta como un disco giratorio, sobre cuya superficie se aplica el producto de reacción.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la eliminación de isocianato se lleva a cabo por medio de una instalación que presenta
- α) un cuerpo A rotatorio alrededor de un eje de rotación, y
- β) un sistema de dosificación.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto de reacción se presenta sobre la superficie de un cuerpo rotatorio A en forma de una película, que presenta un grosor medio entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 6,0 mm.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el tiempo de residencia medio de las substancias de contenido del producto de reacción en la superficie del cuerpo rotatorio se sitúa entre 0,01 y 60 segundos.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la temperatura del cuerpo rotatorio se sitúa entre 70 y 300°C.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la presión a la que se elimina el isocianato se sitúa entre 0,001 mbar y 1100 mbar.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el isocianato evaporado se condensa en un cuerpo con una temperatura entre -196°C y 120°C.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque, directamente antes de la aplicación del substrato sobre la superficie del cuerpo rotatorio A, el contenido en isocianato se sitúa entre un 0,01 y un 95 % en peso, referido al peso total del producto de reacción.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el contenido en isocianato en el producto de reacción, tras la evaporación de isocianato sobre la superficie de un cuerpo rotatorio A, se sitúa entre un 0,001 y un 10 % en peso, referido al peso total del producto de reacción.
- 30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el producto de reacción, basado en la reacción de 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI) y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de m-xileno (MXDI), diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI), diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (H12MDI), 1,5-diisocianato de naftalina, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), así como diisocianato de 1,12-dodecano (C12DI) con compuestos reactivos frente a isocianatos.
- 40 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se elimina del producto de reacción preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI) y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), diisocianato de m-xileno (MXDI), diisocianato de m- o p-tetrametilxileno (m-TMXDI, p-TMXDI), diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (H12MDI), 1,5-diisocianato de naftalina, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de xilileno hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato de tetrametoxibutano, 1,4-diisocianato de butano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-
- 45

trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI), así como diisocianato de 1,12-dodecano (C12DI).

5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el producto de reacción, basado en polipropilendiol, polipropilentriol, polipropilendiol, polietilendiol, polietilentriol, polietilendiol, polipropilendiamina, polipropilentriamina, polipropilendiol, poli-THF-diamina, polibutadiendiol, poliesterdiol, poliestertriol, poliesterpoliol, poliestereterdiol, poliesteretertriol, poliestereterpoliol, polipropilendiol, polipropilentriol, poli-THF-diol, polihexanodiolcarbamatiol, policaprolactamadiol, policaprolactamatriol y agua como compuestos reactivos frente a isocianatos

10 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se emplea un producto de reacción que se obtuvo mediante reacción de isocianato con compuestos reactivos frente a isocianatos en un reactor, que presenta

α) un cuerpo caliente B rotatorio alrededor de un eje de rotación,

β) un sistema de dosificación, y

γ) una instalación de extinción,

15 a) aplicándose el isocianato y los compuestos reactivos frente a isocianatos por separado o como mezcla, en caso dado con otros componentes, con ayuda del sistema de dosificación en la superficie del cuerpo rotatorio B, de modo que una película que contiene compuestos reactivos frente a isocianatos e isocianato fluye sobre la superficie del cuerpo rotatorio B hacia una zona externa de la superficie caliente del cuerpo rotatorio B,

20 b) abandonando la película la superficie como producto de reacción que contiene poliuretano y/o poliurea, y

c) enfriándose la composición de reacción de manera abrupta por medio de la instalación de extinción tras abandonar la superficie caliente,

situándose la temperatura de la superficie del cuerpo rotatorio B entre 70 y 300°C, y ascendiendo el enfriamiento abrupto de la composición de reacción efectuado por medio de la instalación de extinción al menos a 30°C.