

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 352**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

**B29B 7/76** (2006.01)

**C07C 263/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11738670 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2593492**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato**

30 Prioridad:

**13.07.2010 DE 102010027052**

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

**06.11.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**PIRKL, HANS-GEORG;  
SCHMIDT, MANFRED;  
VIELER, ROBERT;  
TRACHT, URSULA;  
WEUTA, PETER y  
BUCHHOLZ, SIGURD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 519 352 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).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los isocianatos. Es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación de prepolímeros de NCO mediante reacción de un exceso estequiométrico de un isocianato orgánico con un componente reactivo con isocianato, en el que se mezclan los componentes de reacción y la mezcla se introduce inmediatamente en un recipiente de almacenamiento o de transporte, donde reacciona ésta completamente.

10 Los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato, que pueden obtenerse mediante reacción de un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un poliol orgánico, se conocen en el sector de los poliuretanos. Éstos presentan un contenido en isocianato libre del 2-15 % en peso y se usan por ejemplo en la preparación de elastómeros, revestimientos, agentes adhesivos y similares.

La preparación de tales prepolímeros de NCO se ha descrito en numerosos documentos.

15 En el documento DE69132613T2 se ha descrito que la reacción entre un poliol y un poliisocianato discurre de manera exotérmica. Para conseguir una reacción completa en tiempo aceptable se calentaría la mezcla de reacción normalmente hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C durante una hora o más tiempo.

En el documento WO94/29361A1 se describe la preparación de prepolímeros con contenidos en NCO del 5 % al 10 % en peso mediante reacción de isocianatos con polioles en un intervalo de temperatura de 40 °C a 80 °C, realizándose la reacción de manera convencional, es decir en un recipiente de reacción adecuado para ello.

20 De acuerdo con el documento DE2823762A1 se realiza la reacción entre diisocianatos y compuestos de polihidroxilo para la síntesis de poliuretanos termoplásticos debido a que los componentes de partida se conducen por una zona de mezclado y después por una zona de reacción. De acuerdo con la descripción del documento DE2823762A1 permanecen los componentes de reacción en la zona de reacción hasta que se realiza completamente la poliadición.

25 El documento DE19823392A1 describe una reacción de isocianato con poliol en el flujo de procedimiento de la instalación que genera isocianato a temperaturas de 40 °C a 100 °C. En el documento EP0722962A2 se usa una instalación de espuma, en particular su cabeza de mezcla, para preparar tanto prepolímeros como para espumar éstos a continuación.

30 Los procedimientos descritos en el estado de la técnica para la preparación de prepolímeros de NCO requieren una reacción de un componente que contiene grupos isocianato con un componente reactivo con grupos isocianato en un reactor y en particular en condiciones de mezclado y temperatura controladas.

35 Partiendo del estado de la técnica se plantea a un experto el objetivo de facilitar un procedimiento flexible para la preparación de prepolímeros de NCO, con el que puedan generarse prepolímeros de NCO de manera sencilla y rápida. Sería deseable que también fuera posible la preparación de prepolímeros de NCO aunque no estuvieran disponibles instalaciones de producción. Además sería deseable que fuera posible generar distintos prepolímeros de NCO, sin que fuera necesario altos gastos, por ejemplo en relación con la limpieza de instalaciones de reacción.

40 Sorprendentemente se encontró que un componente que contiene grupos isocianato en el exceso estequiométrico y un componente reactivo con grupos isocianato en la cantidad deficiente estequiométrica pueden conducirse conjuntamente de manera continua a temperatura ambiente a un dispositivo mezclador y la mezcla reactiva puede proporcionarse directamente a un recipiente de almacenamiento o de transporte, donde los componentes reaccionan sin mezclado posterior y sin control de la temperatura de manera reproducible para dar un prepolímero que contiene grupos isocianato.

45 Un primer objetivo de la presente invención es por tanto un procedimiento para la preparación de un prepolímero que contiene grupos isocianato a partir de un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato, caracterizado porque los componentes se mezclan de modo continuo en un dispositivo mezclador y la mezcla de reacción se introduce inmediatamente tras el mezclado de modo continuo en un recipiente de almacenamiento o de transporte, donde se completa la reacción entre los componentes.

50 A diferencia de los procedimientos descritos en el estado de la técnica, la reacción de un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato no se realiza en un recipiente de reacción convencional sino que los componentes se conducen conjuntamente a un dispositivo mezclador de modo continuo y la mezcla de reacción se introduce directamente en un recipiente de almacenamiento o un recipiente de transporte. Es objetivo de la presente invención en este sentido también un procedimiento para el llenado de un recipiente de almacenamiento o de transporte con una mezcla de reacción que comprende un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato, comprendiendo el procedimiento de llenado las mismas características que el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un prepolímero que  
55 contiene grupos isocianato. A continuación no se diferencia más, por tanto, entre el procedimiento de llenado y el

procedimiento de preparación. Cuando se explique en más detalle el procedimiento de llenado o el procedimiento de preparación, se está haciendo referencia siempre a los dos procedimientos.

A continuación se usa para los términos recipiente de almacenamiento y recipiente de transporte también el término general recipiente.

5 La conducción conjunta de los componentes y el llenado del recipiente con la mezcla reactiva se realiza habitualmente de manera continua hasta que el recipiente esté lleno. Entonces se detiene por regla general el proceso de la conducción conjunta y el llenado y eventualmente se continúa hasta un momento posterior, cuando exista un recipiente aún no lleno. En este sentido se realizan los procesos de la conducción conjunta de los componentes y el llenado con la mezcla reactiva de manera continua en intervalos.

10 La reacción entre los componentes tiene lugar principalmente en el recipiente. Esto significa que el tiempo de permanencia en el dispositivo mezclador sirve esencialmente sólo para el mezclado de los componentes. El recipiente facilita un espacio, en el que los componentes reaccionan entre sí y pueden formar el producto deseado.

15 En una forma de realización preferente de la presente invención, el espacio de reacción proporcionado por el recipiente puede transportarse, es decir éste sirve para el transporte del producto a su lugar de destino. El modo de procedimiento de acuerdo con la invención tiene con ello la ventaja de que no deben proporcionarse capacidades de producción para la preparación de prepolímeros que contienen grupos isocianato. Los componentes de reacción pueden transferirse, según la necesidad, desde tanques de almacenamiento directamente a través de un dispositivo mezclador a un recipiente de transporte. Por consiguiente, la invención posibilita el funcionamiento en intervalos para el llenado rápido de barriles de producto individuales sin espacios de reacción o tanques tampón adicionales.

20 La reacción de los componentes de reacción para dar el producto deseado puede realizarse, mientras que el recipiente de transporte se encuentra ya de camino al lugar de destino.

Por un recipiente de transporte se entiende a este respecto un recipiente que sirva habitualmente para el transporte de productos químicos, en particular de isocianatos. El recipiente está realizado de manera que puede transportarse; es decir, éste puede moverse con un medio de transporte adecuado a otro sitio.

25 En particular, un recipiente de transporte está caracterizado porque por regla general no presenta ningún medio para el mezclado y/o ningún medio para el control de la temperatura. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede prescindirse de medios de este tipo, tales como en particular medios para la refrigeración.

En otra forma de realización preferente, el recipiente es un recipiente de almacenamiento, en el que puede almacenarse el producto de reacción.

30 Preferentemente se conducen conjuntamente los componentes de reacción de modo que el aumento de la temperatura en el recipiente usado sea más bajo de 60 °C; preferentemente el aumento de la temperatura es más bajo de 40 °C, de manera especialmente preferente más bajo de 20 °C, de manera aún más preferente más bajo de 10 °C y lo más preferentemente como máximo 5 °C. Se prefiere un aumento bajo de la temperatura, dado que el recipiente no comprende medios para la refrigeración y por tanto por motivos de seguridad técnica ha de estar limitado el aumento de la temperatura. Además, un aumento de la temperatura puede ejercer influencia negativa sobre la calidad del producto.

35

Preferentemente se ajusta el aumento de la temperatura máximo mencionado anteriormente mediante la proporción de mezcla de los componentes de reacción.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar entre sí un componente que contiene grupos isocianato en el exceso estequiométrico y un componente reactivo con grupos isocianato en la cantidad deficiente estequiométrica. Preferentemente, la proporción de componente reactivo con grupos isocianato en la mezcla asciende a del 0,1 % al 10 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso.

45 Mediante la presente invención pueden generarse nuevos productos de manera sencilla y rápida sin limpieza de instalaciones de reacción debido a que la proporción de mezcla de los componentes y/o las materias primas se varían y así resultan prepolímeros distintos con un contenido variable en isocianato.

Los componentes de reacción, es decir el componente que contiene grupos isocianato y el componente reactivo con grupos isocianato se conducen conjuntamente a través de un dispositivo mezclador antes de que la mezcla de reacción llegue al recipiente. La conducción conjunta de los componentes se realiza mediante medios de transporte adecuados, tales como por ejemplo bombas, desde recipientes separados. Por ejemplo, la suma de los flujos volumétricos de los componentes durante el llenado con la mezcla reactiva de un camión cisterna con una capacidad volumétrica de 20 mil litros y un tiempo de repostaje tolerado de 60 minutos asciende a aproximadamente 5,6 litros/s.

50

55 El tiempo de permanencia necesario en el dispositivo mezclador depende de la acción de mezclado del dispositivo mezclador. El objetivo del mezclado es la generación de una distribución "homogénea" de los componentes en la

mezcla de reacción. A este respecto se consigue una distribución “homogénea” en el sentido de la presente invención cuando una acción de mezclado ejercida en gran parte sobre la distribución no conduce a ninguna modificación apreciable del producto resultante con respecto a sus propiedades químicas y físicas.

Sorprendentemente se encontró que tiempos de mezclado de algunos segundos son suficientes.

- 5 El dispositivo mezclador presenta una o varias mezcladoras estáticas y/o dinámicas. Como mezcladoras dinámicas se tienen en cuenta por ejemplo homogeneizadores de rotor/estator (tal como Megatron FM10/50/2 de la empresa Kinematica, Suiza) o aparatos comparativos.

10 Preferentemente se usan mezcladoras estáticas. Mientras que en las mezcladoras dinámicas la homogeneización de una mezcla se consigue mediante elementos móviles, en mezcladoras estáticas se aprovecha la energía de flujo del fluido: una unidad transportadora (por ejemplo una bomba) presiona el fluido a través de un tubo dotado de módulos de mezclado estáticos, dividiéndose el fluido que sigue el eje de flujo principal en flujos parciales, que dependiendo del tipo de los módulos se extienden, se someten a cizallamiento, se agitan con vórtex entre sí y se mezclan.

15 Un resumen sobre tipos distintos de mezcladoras estáticas lo proporciona el artículo “Statische Mischer und ihre Anwendungen”, M. H. Pahl y E. Muschelknautz, Chem.-Ing.-Techn. 52 (1980) N.º 4, págs. 285-291. Las mezcladoras estáticas que pueden usarse de acuerdo con la invención se describen por ejemplo también en Chem.-Ing. Techn. 52, N.º 4, página 285 a 291 así como en “Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten”, VDI-Verlag, Düsseldorf 1993. Preferentemente se usan mezcladoras con almas cruzadas, tal como se describen en el documento DE2532355A1. A modo de ejemplo se mencionan mezcladoras estáticas SMX de la empresa Sulzer. También es concebible usar mezcladoras estáticas microestructuradas tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH; sin embargo éstas tienden más bien al bloqueo.

Para el impedimento de obstrucciones delante de, detrás de y/o en el dispositivo mezclador durante las detenciones entre dos procesos de llenado son decisivos ciclos de lavado con un componente en relación con una válvula adecuada para la entrada del otro componente.

25 En una forma de realización preferente se conduce en una primera etapa en primer lugar sólo un primer componente de reacción, preferentemente el componente que contiene grupos isocianato, por el dispositivo mezclador al recipiente. Esta primera fase es parte constituyente del producto. En una segunda etapa se conduce adicionalmente al primer componente de reacción el segundo componente de reacción, preferentemente el componente reactivo con grupos isocianato igualmente al dispositivo mezclador, donde se mezcla con el primer componente de reacción. Con otras palabras, durante la segunda etapa se conducen tanto el primero como el segundo componente de reacción al dispositivo mezclador. La mezcla llega inmediatamente al recipiente. Para finalizar la producción en lote se interrumpe en una tercera etapa la dosificación del segundo componente de reacción y el dispositivo mezclador se lava con el primer componente de reacción. Según esto tiene especial importancia el lavado de la unidad de dosificación del segundo componente de reacción: la parte de la entrada que se encuentra directamente delante del dispositivo mezclador para el segundo componente de reacción se lava por ejemplo por medio de un grifo de tres pasos en primer lugar con una sustancia inerte, preferentemente nitrógeno o un gas noble, y no hasta entonces con el primer componente de reacción. A continuación permanece el dispositivo mezclador en el estado inundado (inundado con el primer componente de reacción) a temperatura ambiente hasta el inicio de la siguiente producción en lote.

40 Para el procedimiento de acuerdo con la invención se tienen en cuenta como componente que contiene grupos isocianato por ejemplo los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos en sí conocidos.

A modo de ejemplo se mencionan los siguientes isocianatos: alquiliendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como 1,12-dodecandiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4, 2-metilpentametilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4 y preferentemente hexametilendiisocianato-1,6, 45 diisocianatos cicloalifáticos, tales como ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetandiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4- y 2,6-TDI y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-MDI y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-MDI, polifenilpolimetilenoisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-MDI y polifenilpolimetilenoisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y TDI. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden usarse de manera individual o en forma de mezclas discrecionales.

Como componentes reactivos con grupos isocianato se tienen en cuenta compuestos o mezclas de compuestos que disponen de uno o varios átomos de hidrógeno de azida.

55 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno de azida se usan convenientemente aquéllos con una funcionalidad de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3, y un peso molecular de 300 a 8000, preferentemente de 300 a 5000. Han dado buen resultado por ejemplo poliéterpoliaminas y/o preferentemente polioles seleccionados del grupo de los poliéterpolioles, poliésterpolioles, polioéterpolioles, poliésteramidas, poliacetales que contienen grupos

hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo o mezclas de al menos dos de los polioles mencionados. Preferentemente se usan poliésterpolioles y/o poliéterpolioles. El índice de hidroxilo de los compuestos de polihidroxilo asciende a este respecto por regla general a de 20 mg de KOH/g a 80 mg de KOH/g y preferentemente de 28 mg de KOH/g a 56 mg de KOH/g.

5 Los poliésterpolioles adecuados pueden prepararse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12, preferentemente 2 a 6, átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse, a este respecto, tanto individualmente como en mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tales como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferentemente se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico en proporciones de cantidad de por ejemplo 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso y en particular ácido adípico. Los ejemplos de alcoholes dihidroxilados y polihidroxilados, en particular dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano. Preferentemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse además poliésterpolioles de lactonas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico.

20 Para la preparación de los poliésterpolioles pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos y/o derivados orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos, y alcoholes polihidroxilados sin catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros, en la masa fundida a temperaturas de 150 °C a 250 °C, preferentemente de 180 °C a 220 °C, eventualmente con presión reducida hasta obtener el índice de acidez deseado que ventajosamente es inferior a 10, preferentemente inferior a 2. Según una forma de realización preferente se policondensa la mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta obtener un índice de acidez de 80 mg de KOH/g a 30 mg de KOH/g, preferentemente de 40 mg de KOH/g a 30 mg de KOH/g con presión normal y a continuación con una presión inferior a 50 kPa, preferentemente de 5 kPa a 15 kPa. Como catalizadores de esterificación se tienen en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede realizarse sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o solventes, tales como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación.

35 Para la preparación de los poliésterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos y/o derivados orgánicos y alcoholes polihidroxilados ventajosamente en la proporción molar de 1:1 a 1,8, preferentemente de 1:1,05 a 1,2.

Los poliésterpolioles obtenidos tienen preferentemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 2 a 3, y un peso molecular de 480 a 3000, en particular de 600 a 2000.

40 En particular como polioles se usan, sin embargo poliéterpolioles que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio, o alcoholatos alcalinos, tales como por ejemplo metilato de sodio, metilato de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores y con la adición al menos de una molécula iniciadora, que contiene unidos de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3, átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro entre otros, o tierra de blanqueo, como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo.

45 Los óxidos de alquileo adecuados son por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Como moléculas iniciadoras se tienen en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, eventualmente sustituidas con N-monoalquilo, N,N- y N,N'-dialquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como eventualmente etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano sustituidas con mono-alquilo y dialquilo. Como moléculas iniciadoras se tienen en consideración además: alcanolaminas, tales como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, tales como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, tales como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco. Preferentemente se usan alcoholes polihidroxilados, en particular dihidroxilados y/o trihidroxilados, tales como etanodiol, propanodiol-1,2 y -2,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol, mientras que para poliéteroles de espuma dura se usan predominantemente iniciadores con funcionalidad superior, tales como por ejemplo sorbitol y sacarosa.

60 Los poliéterpolioles, preferentemente polioxipropileno- y polioxipropileno-polioxietileno-polioles, tienen una funcionalidad de preferentemente 2 a 4 y en particular de 2 a 3 y pesos moleculares de 300 a 8000, preferentemente de 300 a

6000 y en particular de 1000 a 5000, y polioxitetrametilenglicoles adecuados un peso molecular hasta aproximadamente 3500, mientras en caso de poliéteroles de espuma dura son normales pesos moleculares de 300 a 1000.

5 Como poliéterpolioles son adecuados además poliéterpolioles modificados con polímero, preferentemente poliéterpolioles de injerto, en particular aquéllos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que se preparan mediante polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la proporción de peso de 90 : 10 a 10 : 90, preferentemente de 70 : 30 a 30 : 70, en convenientemente los poliéterpolioles mencionados anteriormente de manera análoga a las indicaciones en los documentos DE 11 11 394, DE 12 22 669 (US-A-3.304.273, US-A-3.383.351, US-A-3.523.093), DE 11 52 536 (GB 1040452) y DE 11 52 537 (GB 987618), así como dispersiones de poliéterpolioles que contienen como fase dispersa, habitualmente en una cantidad del 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 2 % al 25 % en peso: por ejemplo poliureas, polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos amino terciarios y/o melamina y que se describen por ejemplo en los documentos EP-B-011 752 (US-A-4.304.708), US-A-4.374.209 y DE-A-32 31 497.

15 Los poliéterpolioles pueden usarse al igual que los poliésterpolioles de manera individual o en forma de mezclas. Además pueden mezclarse con los poliéterpolioles de injerto o poliésterpolioles así como las poliésteramidas, poliacetales, policarbonatos y/o poliéterpoliaminas que contienen grupos hidroxilo.

20 Como poliacetales que contienen grupos hidroxilo se tienen en cuenta por ejemplo los compuestos que pueden prepararse a partir de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-etoxidifenildimetilmetano, hexanodiol y formaldehído. También pueden prepararse poliacetales adecuados mediante polimerización de acetales cíclicos.

Como policarbonatos que presentan grupos hidroxilo se tienen en consideración aquéllos del tipo en sí conocidos, que pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de dioles, tales como propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo o fosgeno.

25 A las poliésteramidas pertenecen por ejemplo los condensados predominantemente lineales, obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados y/o insaturados o sus anhídridos y aminoalcoholes polihidroxilados saturados y/o insaturados o mezclas de alcoholes polihidroxilados y aminoalcoholes y/o poliaminas.

30 Las poliéterpoliaminas adecuadas pueden prepararse a partir de los poliéterpolioles mencionados anteriormente según procedimientos conocidos. A modo de ejemplo se mencionan la cianoalquilación de polioxialquilenpolioles e hidrogenación posterior del nitrilo formado (documento US-A-3.267.050) o la aminación parcial o completa de polioxialquilenpolioles con aminas o amoníaco en presencia de hidrógeno y catalizadores (documento DE 12 15 373).

35 Además pueden añadirse al componente que contiene grupos isocianato y/o el componente reactivo con grupos isocianato los disolventes, coadyuvantes y/o aditivos y/o catalizadores conocidos por el experto y que parezcan adecuados (véase por ejemplo el documento DE 198 23 392 A1).

Los isocianatos preparados de acuerdo con la invención, débilmente modificados son adecuados entre otras cosas para la preparación de espumas de poliuretano.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de ejemplos, sin embargo sin que ésta se limite a éstos.

40 Muestran:

45 **La figura 1** muestra esquemáticamente el concepto de acuerdo con la invención para el llenado de un recipiente de transporte con una mezcla de reacción que comprende un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato. Los componentes se proporcionan desde recipientes separados (10, 20) a través de las alimentaciones (3, 5) en una cámara de mezclado 30, en la que se mezclan homogéneamente los componentes. A través de una salida 40 llega la mezcla al tanque 50 de un camión cisterna.

50 **La figura 2(a) y la figura 2(b)** muestran esquemáticamente una parte de un dispositivo para el llenado de un recipiente con una mezcla de reacción. La parte mostrada comprende un tubo 1, en el que está colocado un émbolo 8. A través de alimentaciones 3, 5, 5' pueden introducirse sustancias reactivas en el tubo. A este respecto se introduce un componente a través de la alimentación 3 y el otro componente a través de las alimentaciones 5 y 5'. El émbolo 8 está realizado de manera móvil en el interior del tubo 1.

55 El dispositivo es adecuado en particular para la conducción conjunta de un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato. Uno de los componentes (K2) se alimenta a través de la alimentación 3; el otro componente (K1) a través de las alimentaciones 5 y 5'. Al finalizar la alimentación se mueve hacia abajo el émbolo 8. Éste cierra a este respecto la alimentación 3, de modo que ya no llega ningún componente

K2 al tubo 1. Con el movimiento hacia abajo éste presiona restos del componente K2 desde el tubo 1 hacia la cámara de mezclado (la dirección hacia la cámara de mezclado se indica por la flecha 9). Las alimentaciones 5 y 5' están colocadas de modo que éstas lavan el extremo inferior del émbolo 8 con el componente K1, de modo que ya no quede restos de K2 en el tubo. Las alimentaciones para los componentes K1 están dispuestas preferentemente en el tubo 1 de manera radial en dirección al émbolo 8. La figura 2(a) y la figura 2(b) muestran en la sección transversal 2 alimentaciones para el componente K1 (5, 5'). En una forma de realización preferente están dispuestas n alimentaciones para el componente K1 de manera radial, siendo n un número entero en el intervalo de 3 a 20, preferentemente en el intervalo de 3 a 10, muy preferentemente en el intervalo de 4 a 8.

El dispositivo mostrado en las figuras 2(a) y 2(b) está configurado de modo que en el llenado de acuerdo con la invención de un recipiente no quede restos / madejas de componente K2 no mezclado en el dispositivo. Los restos de esta fase a granel que no ha reaccionado o no mezclada se harían reaccionar posteriormente en caso contrario en el dispositivo y eventualmente conducirían a la formación de obstrucciones.

Números de referencia:

- 1 tubo
- 3 alimentación
- 5 alimentación
- 5' alimentación
- 8 émbolo
- 9 dirección hacia la cámara de mezclado
- 10 recipiente
- 20 recipiente
- 30 cámara de mezclado
- 40 salida
- 50 recipiente de transporte

**Ejemplos**

Reacción continua de un componente polioliol con un componente isocianato

Un componente polioliol y un componente isocianato se condujeron conjuntamente a un dispositivo tal como se representa esquemáticamente en las figuras 2(a), (b).

El componente polioliol se calentó previamente mediante recirculación por bombeo por medio de una bomba de rueda dentada a través de un intercambiador calentado con aceite y mediante calentamiento del recipiente (10) hasta la temperatura deseada. Para el componente isocianato existía igualmente la posibilidad de un calentamiento, como alternativa se dosificó éste con temperatura ambiente. Los dos productos de partida se alimentaron a través de bombas de rueda dentada a un módulo de mezclado (30).

Como módulo de mezclado servía en un caso una mezcladora estática, tipo SMX de la empresa Sulzer/CH, en otro caso una mezcladora dinámica, tipo Megatron FM 10-50/2, empresa Kinematica / CH. El módulo de mezclado usado no tenía sin embargo ninguna influencia considerable sobre la calidad del producto.

Los flujos de dosificación exactos de los dos productos de partida se registraron por medio de un medidor de caudal másico y se tomaron como base para la regulación de las velocidades de flujo.

Para iniciar una producción en lote se condujo en primer lugar durante breve tiempo MDI puro por la instalación. Esta fase previa era parte constituyente del producto y se recogió en el recipiente de producto. La fase principal comienza con el inicio de la dosificación de polioliol. La composición deseada de la mezcla de reacción se garantizó, elevándose la dosificación de polioliol durante la fase principal de manera correspondiente, de modo que las cantidades totales dosificadas de los dos componentes correspondían a la proporción objetivo isocianato:polioliol. Según esto se consideró igualmente la fase posterior de isocianato producida durante la salida. Las cantidades de la fase previa y la fase posterior eran pequeñas en comparación con la cantidad de mezcla producida en la fase principal. Para finalizar la producción en lote se detuvo la dosificación del componente polioliol y se lavó la instalación con isocianato puro. A continuación permaneció la instalación en el estado inundado a temperatura ambiente hasta el inicio de la siguiente producción en lote. Este modo de procedimiento tenía la ventaja adicional de que no se producían residuos.

La tabla 1 resume distintas fases de procedimiento y sus resultados. Todos los productos de partida pueden obtenerse comercialmente por la empresa Bayer MaterialScience AG.

Significan:

MDI 44V20L: Desmodur® 44 V 20 L, mezcla de 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y homólogos con funcionalidad superior (pMDI) con una viscosidad a 25 °C de  $\geq 160$  mPas a  $\geq 240$  mPas; BayerMaterialScience AG. El producto contiene aproximadamente un 45 % de MDI de 2 núcleos

## ES 2 519 352 T3

- PEP 53D: poliésterpoliol a base de ácido adípico, ácido ftálico y dietilenglicol con un índice de OH de aproximadamente 210 mg(KOH) / g y una viscosidad de 10,4 Pa s a 20 °C; Bayer MaterialScience AG.
- 5 P293: poliésteréterpoliol bifuncional, aducto de OE a una mezcla de anhídrido ftálico, dietilenglicol y etilendiamina con un índice de OH de 275 a 325 mg(KOH) / g y una viscosidad de 6,5 +/- 1,3 Pa s a 25 °C; Bayer MaterialScience AG.
- DEG: dietilenglicol, índice de OH 1055 mg(KOH) / g, viscosidad 38 mPa s a 20 °C.

Tabla 1

Componente isocianato	Componente polioli	Proporción en peso de polioli integral	Flujo másico de isocianato [kg/h]	Flujo másico de polioli [kg/h]	Fase previa + fase posterior [%]	Temperatura de isocianato [°C]	Temperatura de polioli [°C]	Viscosidad [mPas]	Contenido en NCO [%]
MDI 44V20L	PEP 53D	5,0	427	23	0	40	40	590	28,8
MDI 44V20L	P293	4,0	384	16	0	40	40	724	29,0
MDI 44V20L	P293	4,0	384	17,7	3,3	40	40	729	29,0
MDI 44V20L	P293	3,5	386	14,5	4,3	40	40	635	29,0
MDI 44V20L	P293	3,5	386	14,5	4,3	40	40	540	29,3
MDI 44V20L	P293	3,5	347,4	12,6	0	17	40	550	29,4
MDI 44V20L	DEG	1,5	394	6	0	40	20	660	29,2

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un prepolímero que contiene grupos isocianato a partir de un componente que contiene grupos isocianato y un componente reactivo con grupos isocianato, **caracterizado por que** los componentes se mezclan de modo continuo en un dispositivo mezclador y la mezcla de reacción inmediatamente tras el mezclado se introduce de modo continuo en un recipiente de almacenamiento o de transporte, donde se completa la reacción entre los componentes,
- 5 en el que en una primera etapa de una producción en lote se conduce en primer lugar sólo componente que contiene grupos isocianato por el dispositivo mezclador al recipiente, antes de que en una segunda etapa se conduzca el componente reactivo con grupos isocianato adicionalmente al componente que contiene grupos
- 10 isocianato igualmente al dispositivo mezclador, donde se mezcla con el primer componente de reacción, y en el que para finalizar la producción en lote se interrumpe la dosificación del componente reactivo con grupos isocianato y se lava el dispositivo mezclador con el componente que contiene grupos isocianato.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el recipiente de almacenamiento o de transporte no presenta medios para el mezclado y/o el enfriamiento.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por que** el recipiente de transporte es el tanque de un camión cisterna.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el aumento de temperatura en el recipiente es menor de 60 °C.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la proporción de componente reactivo con grupos isocianato en la mezcla asciende a del 0,1 % al 10 % en peso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el dispositivo mezclador comprende una o varias mezcladoras estáticas.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que tras finalizar la producción en lote permanece el dispositivo mezclador en el estado inundado a temperatura ambiente hasta el inicio de la siguiente producción en lote.
- 25 8. Procedimiento para el llenado de un recipiente de almacenamiento o de transporte con una mezcla de reacción, que comprende las características al menos de una de las reivindicaciones 1 a 7.

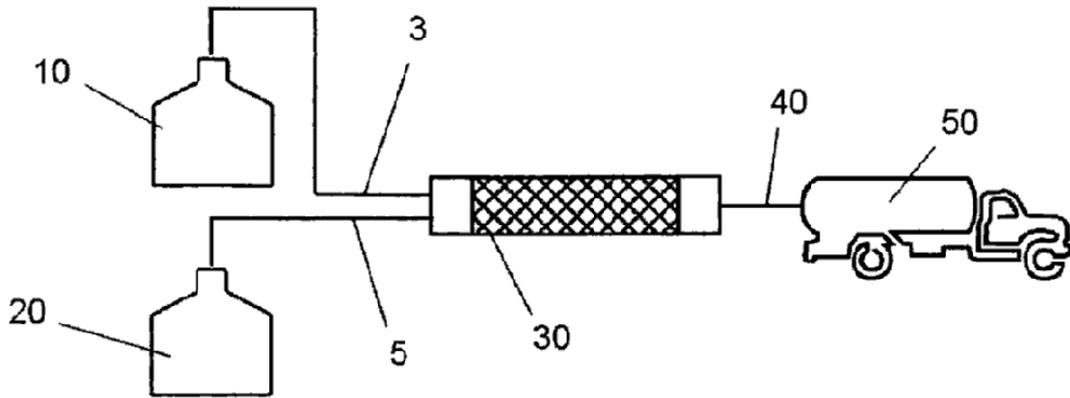


Fig. 1

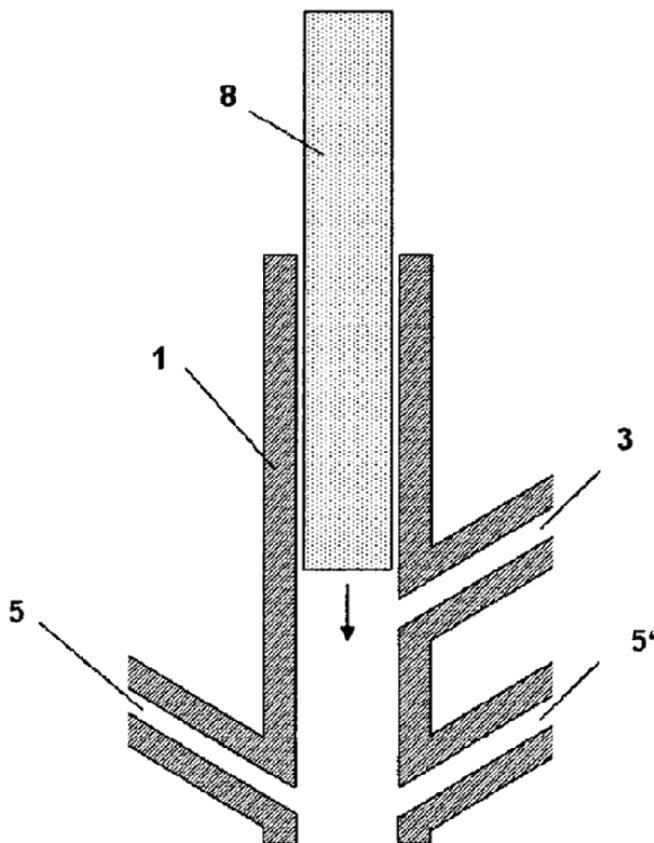
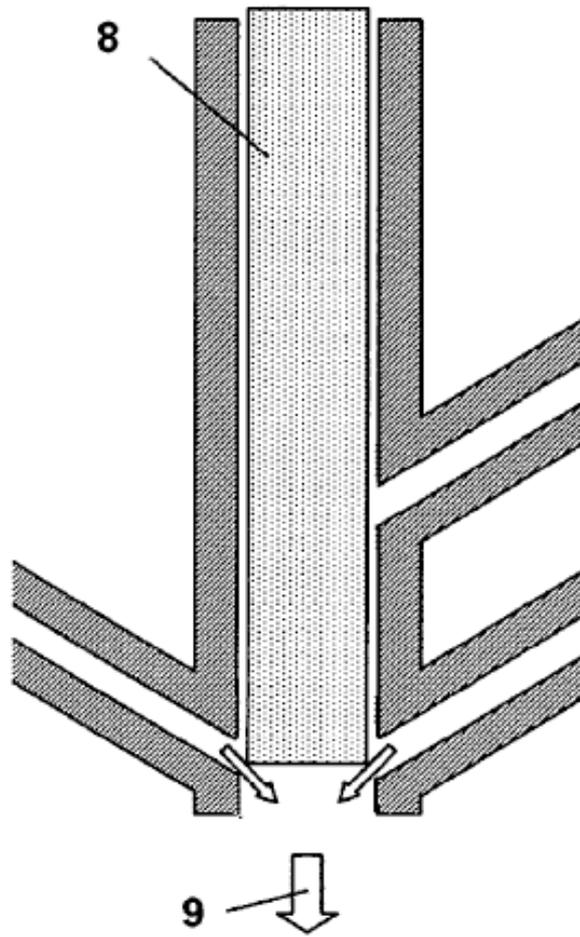


Fig. 2(a)



**Fig. 2(b)**