(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 649 097**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/78 (2006.01)
C07C 273/18 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2012 PCT/EP2012/073998**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079614**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 12791509 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2785761**

(54) Título: **Procedimiento para la modificación continua de isocianato**

(30) Prioridad:

30.11.2011 EP 11191377

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.01.2018

(73) Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:

RICHTER, FRANK;
ANSTOCK, MARTIN;
BAHKE, PHILIP;
GOSCH, ANDREAS;
HALPAAP, REINHARD;
HECKING, ANDREAS;
BUCHHOLZ, SIGURD;
TRACHT, URSULA y
DOBRE, ADRIAN COSMIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 649 097 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 modificación continua de isocianato

La oligomerización o la polimerización de isocianatos, principalmente de diisocianatos, que aquí se llaman de manera resumida modificación, se conocen desde hace tiempo. Los poliisocianatos modificados contienen grupos NCO libres que, dado el caso, también pueden haberse desactivado temporalmente con agentes de bloqueo; son materias primas extraordinariamente valiosas para la preparación de una gran cantidad de plásticos de poliuretano y composiciones de recubrimiento.

Se ha establecido una serie de procedimientos industriales para la modificación de isocianato, en los cuales el isocianato que va a modificarse, casi siempre un diisocianato, por lo regular se hace reaccionar gracias a la adición de catalizadores y, a continuación, si se logra el grado de conversión deseado del isocianato que se modifica, se hace inactivo (se desactiva o se separa) por medio de medidas adecuadas y a continuación o de manera simultánea el poliisocianato obtenido por lo regular se separa del monómero no convertido. Esto último ocurre casi siempre mediante destilación. El monómero recuperado mediante destilación (por lo regular el diisocianato de partida) se vuelve a hacer reaccionar a continuación de igual manera. Una compilación de estos procedimientos del estado de la técnica se encuentra en H. J. Laas et al., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes.

Formas especiales de la modificación de isocianato son la dimerización y trimerización, en cuyo caso se conoce sólo un dímero de isocianato (uretdiona), pero dos grupos de trímeros de isocianato: isocianuratos e iminooxadiazindionas (en ocasiones también llamados trímeros asimétricos o trímeros no simétricos). Las iminooxadiazindionas presentan frente a los isocianuratos isoméricos (a base de la misma materia prima) en caso de propiedades de otra manera idénticas en gran medida, tales como el peso (distribución) molecular y contenido de NCO, una viscosidad significativamente más baja y, por lo tanto, son adecuadas de manera particular para la preparación de poliisocianatos con bajo contenido de disolventes o libres de disolventes, principalmente para las materias primas de barnices y el sector de las composiciones para recubrimiento. Incluso si los poliisocianatos generados gracias a la "trimerización" de isocianato contienen, además de las moléculas que presentan solamente un anillo de isocianurato o de iminooxadiazindiona ("estructura ideal, n=3, n representa en el texto la cantidad de las unidades monoméricas de diisocianato incorporadas a la molécula respectiva de oligómero), componentes de más alto peso molecular (n= 5, 7, 9, etc.) en los cuales opcionalmente también pueden incorporarse ambos tipos estructurales (isocianuratos e iminooxadiazindionas); para la designación de estas mezclas de oligómeros aquí se habla en términos generales solamente de "trímeros de isocianato". Lo correspondiente se aplica para la formación de uretdiona ("dimerización"). En la trimerización por lo regular se obtienen fracciones siempre bajas de componentes oligoméricos que tienen grupos de uretdiona y, a la inversa, la dimerización de isocianato es tan difícil de llevar a cabo que no se generan trímeros de isocianato. La designación de los productos del procedimiento como "trímero" (opcionalmente con el prefijo "asimétrico") versus "dímero" siempre depende, por lo tanto, de los tipos estructurales que se presentan de manera predominante en la mezcla de oligómeros, lo cual puede determinarse fácilmente mediante espectroscopía de IR y/o RMN u otros procedimientos analíticos.

Como catalizadores para la modificación de isocianatos han dado buenos resultados una serie de compuestos, cf. Las publicaciones H. J. Laas et al., J. Prakt. Chem. 1994, 336, 185 y siguientes, EP 2100886, EP 2067773, EP 1982979; EP 1645577; EP 1533301, EP 1422223, EP 962455, EP 962454, EP 896009, EP 798299, EP 447074, EP 379914, EP 339396, EP 315692, EP 295926, así como EP 235388.

Particularmente adecuadas para la dimerización son las sustancias de estructura covalente que tienen fósforo trivalente como átomo central el cual no es parte de un ciclo, así como determinadas aminopiridinas.

Particularmente adecuados para la trimerización son fosfaciclos especiales con el átomo P trivalente y sustancias con una estructura similar a las sales, con cationes que se encargan de una buena solubilidad en el medio de isocianato, particularmente tetraorganilo-amonio y -fosfonio, y aniones que se derivan mediante abstracción de H^+ de ácidos débiles como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes, agua, HF. Los fluoruros, hidrodifluoruros, dihidrotrifluoruros y polifluoruros superiores, como también los aniones de ácidos carboxílicos que portan grupos alquilo especiales, fluorados, conducen a una formación incrementada de trímeros de isocianato que contienen grupos de iminooxadiazindiona.

Una desventaja de estos procedimientos del estado de la técnica es que las especies usadas como catalizador se descomponen frecuentemente por lo cual se forman subproductos que generan interferencia, lo cual en el caso de las sales de amonio se hace negativamente notable por la presencia de aminas terciarias en los productos del procedimiento, la cual puede expresarse, por ejemplo, mediante un olor desagradable a amina de los poliisocianatos y problemas con respecto a la estabilidad a largo plazo de los productos de este tipo; y en las sales de fosfonio se expresa por un contenido de fósforo que se incrementa sucesivamente en el monómero recuperado, por lo regular mediante destilación (reciclado), lo cual es desventajoso para la estabilidad del procedimiento.

Si bien las corrientes contaminadas del destilado pueden purificarse, cf. EP 1939171, debe evitarse, no obstante, un procedimiento de este tipo que se asocia con gastos adicionales.

Estos fenómenos negativos asociados ocurren de una manera incrementada durante la modificación continua de isocianato, por ejemplo en una cascada de varios tanques, ya que aquí, debido a los breves tiempos de residencia y/o a las relativamente altas temperaturas de reacción, por lo regular tiene que operarse con cantidades más altas de catalizador (respecto al isocianato que va a modificarse) que en el caso de un procedimiento discontinuo ("por lotes).

Además, en el caso de una reacción continua, con frecuencia tiene que aceptarse una amplia distribución de pesos moleculares de los productos del procedimiento, lo cual se refleja en una viscosidad más alta y un contenido más bajo de isocianato en los poliisocianatos, lo cual a su vez acarrea pérdidas en la conversión frente al procedimiento discontinuo ("por lotes"), de modo que se aspira a una preparación de poliisocianatos con propiedades iguales del producto (principalmente la viscosidad y el contenido de NCO).

Si se usan soluciones muy diluidas del catalizador en disolventes de catalizador que son reactivos frente a isocianatos, normalmente alcoholes mono-, di- o -menos usualmente - trifuncionales, se adiciona otro problema: la reacción (principal) apropiada, la modificación de isocianato, puede terminarse deteniendo prematuramente la reacción a niveles bajos de conversión; por lo contrario, la reacción del disolvente de catalizador con los grupos isocianato libres de toda las especies presentes en la mezcla de reacción no puede terminarse porque siempre transcurre al menos hasta la etapa del uretano (carbamatos), en cuyo caso, no obstante, por lo regular se desea llevar a cabo la reacción del alcohol hasta la etapa del alofanato, lo cual requiere la presencia del catalizador activo de trimerización que por lo regular es adecuado y requerido también para la formación de alofanato. En comparación con los uretanos que están estructurados de bloques iguales, los alofanatos se disuelven mejor en el poliisocianato que los correspondientes uretanos y tienen, al menos en el caso de los productos a base de alcoholes mono-funcionales, una viscosidad ostensiblemente más baja frente a los trímeros. Por lo contrario, teóricamente es desventajoso que los alofanatos estructurados a partir de alcoholes mono-funcionales y diisocianatos sean solamente NCO- difuncionales y, por lo tanto, reduzcan la funcionalidad (media) de NCO de los poliisocianatos.

Los procedimientos continuos no son nuevos en la química de polímeros, cf. EP 1861428 y el estado de la técnica allí citado. Sin embargo, de las enseñanzas de la publicación EP 1861428 no puede deducirse una indicación sobre la realización del procedimiento especial de la oligomerización de isocianato. Por lo tanto, en la publicación EP 1861428 se habla de modo muy general de mezclas de al menos dos soluciones que contienen los reactantes. Aparte de la reacción previamente descrita, que transcurre en menor medida, del disolvente de catalizador, si el disolvente contiene grupos funcionales NCO-reactivos, la modificación de isocianato se caracteriza por la reacción de un solo reactante. Además, según las enseñanzas de la publicación EP 1861428 se opera en presencia de ultrasonido, lo cual presenta dificultades significativas al poner en práctica el procedimiento a nivel industrial ya que el tamaño de la planta se incrementa.

Un procedimiento continuo es indicado de manera muy general en muchas publicaciones de patentes sobre la modificación de (di)isocianato como una forma de realización adecuada del procedimiento, aunque sin suministrar indicaciones concretas de los problemas antes mencionados.

En particular, la publicación DE 10232573 describe un procedimiento para la preparación continua de poliisocianatos que contienen grupos isocianurato con grupos isocianato enlazados de modo aromático, y la reacción debe transcurrir en los reactores tubulares que tienen flujo turbulento a números de Reynolds por encima de 2300 o en reactores con elementos para mezclar a una entrada de potencia por encima de 0,2 W/l. Este procedimiento tiene las siguientes desventajas:

- el alto número de Reynolds requerido exige un alto caudal en el reactor tubular y por lo regular requiere en el caso de una viscosidad creciente, la cual aparece obligatoriamente con la creciente conversión durante la trimerización de (di)isocianato, de un incremento de la temperatura de reacción para cumplir el criterio de turbulencia. De esta manera, la reacción no puede escalarse a voluntad ni en la dirección de bajos caudales de producto ni en la dirección de bajas temperaturas de reacción que son particularmente constantes en el transcurso de toda la reacción y conduciría entonces, en el caso de no alcanzar el número de Reynolds necesario para la turbulencia (provocado por el caudal o por la temperatura) a productos con una distribución de pesos moleculares ostensiblemente ampliada en comparación con el procedimiento por lotes.

- Las reacciones en reactores con elementos para mezclar se describen en la publicación DE 10232573, en el párrafo [0016], principalmente en el ejemplo de los reactores de celda con agitación. Estos siempre presentan un retro-mezclado que no es despreciable, principalmente en el caso de una baja aplicación de energía por medio del elemento de para mezclar, por lo cual en la publicación DE 10232573, párrafo [0014], explícitamente se ocupa de la entrada de energía (por encima de 0,2 W/l, preferiblemente por encima de 0,3 W/l, de modo particularmente preferido de 0,5 W/l y de modo muy particularmente preferido de 0,8 W/l). Una dependencia de este tipo del resultado de la reacción de modificación de la entrada de energía es desventajosa en términos generales.

- No se describe la reacción de isocianatos alifáticos.

- No se describe una recirculación del monómero no convertido después de una conversión parcial de los monómeros; por consiguiente, de las enseñanzas de la publicación DE 10232573 no pudieron derivarse enunciados

de ningún tipo sobre el comportamiento de los efectos del catalizador y de los productos de descomposición en un procedimiento con una conversión de monómero solamente parcial y una recuperación subsiguiente del mismo.

De la publicación EP 17998 puede deducirse, entre otras cosas, la indicación sobre la realización de la trimerización en un "reactor tubular, que puede enfriarse, dosificando al mismo tiempo isocianato monomérico que contiene catalizador" (publicación EP 17998, reivindicación 3). La dosificación de una mezcla previamente hecha de catalizador y de isocianato que va a trimerizarse es, no obstante, desventajosa en términos generales y se logra solamente cuando se usan isocianatos poco reactivos, por ejemplo cicloalifáticos o alifáticos lineales estéricamente impedidos, a los cuales alude la publicación EP 17998 en la mayor parte de los ejemplos de realización, o si el catalizador no provoca inmediatamente la trimerización (muy exotérmica) después de adicionar al isocianato, sino que presenta un cierto tiempo de latencia. Ambas restringen mucho el procedimiento descrito en la publicación EP 17998. Adicionalmente, tal como puede deducirse de los ejemplos de la publicación EP 17998, antes de la entrada a la ruta de reacción la mezcla de isocianato-catalizador ya está trimerizada en un 7,5 - 10 %. Por lo tanto, según el procedimiento descrito del estado de la técnica, no son realizables conversiones que actualmente se prefieren con frecuencia ya que conducen a productos de baja viscosidad que ganan importancia en el escenario de requisitos cada vez más estrictos para la protección de emisiones (palabra clave: VOC).

Adicionalmente, como puede deducirse de los ejemplos en la publicación EP 17998, que se refieren a la realización continua de la trimerización de diisocianato de hexametileno (HDI) (EP 17998 ejemplos B4, B5 y B6, véase allí también la Tab. IIa), la distribución de pesos moleculares de los productos obtenidos tiene que ser ostensiblemente más amplia de lo que sería en el experimento por lotes a una conversión comparable, caracterizada por el índice de refracción del producto crudo antes de retirar el monómero mediante destilación. Ninguno de los ejemplos indicados en la publicación EP 17998 para trímeros de HDI suministra productos con un contenido de NCO por encima de 21,4 %. Véase también al respecto los ejemplos comparativos del presente texto.

Finalmente, la publicación DE 10 2004 06 0131 reivindica un procedimiento continuo para la trimerización parcial de isocianatos (ciclo) alifáticos en presencia de al menos un catalizador, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo al menos parcialmente en al menos dos zonas de retro-mezcla de la reacción. Un procedimiento de este tipo es desventajoso en términos generales para obtener poliisocianatos con una distribución estrecha de pesos moleculares.

La publicación US 2011/0218314 reivindica un procedimiento continuo para la oligomerización catalítica de isocianatos con la formación de grupos carbamato (uretano) y alofanato. Como catalizadores se usan hidróxidos de amonio cuaternarios. Se hace referencia a un coeficiente extremadamente alto de intercambio térmico para lograr un mejor control de temperatura dentro del reactor y, asociado con este, un mejor control de la reacción de oligomerización. Las desventajas de los aparatos usados aquí, que tienen coeficientes de transferencia térmica tan altos, son, por un lado, la gran pérdida de presión y, por otro lado, la geometría extremadamente desfavorable que da lugar a una alta susceptibilidad a fenómenos que ocurren frecuentemente en la química de isocianatos, en particular, por ejemplo, la formación espontánea de partículas de gel, el aumento de la viscosidad, etc.

El objetivo fundamental de la presente invención fue proporcionar un procedimiento para la preparación continua de poliisocianatos, el cual no estuviera afectado con las desventajas antes mencionadas: en comparación con procedimientos del estado de la técnica, los catalizadores no debían tender, o debían tender menos a la descomposición con la formación de subcomponentes que presentaran interferencia, los cuales pudieran acumularse en los productos del procedimiento. Al emplearse en soluciones alcohólicas diluidas, debían también conducir a productos típicos de lotes, es decir que la proporción molar de los oligómeros de isocianato puros (isocianuratos y/o iminooxadiazindionas, así como también un uretdionas en menor medida) a los productos de las reacciones de NCO-OH (uretanos y alofanatos) debería moverse en el intervalo conocido para experimentos de lotes. A un grado de conversión del monómero similar frente a la realización continua de la reacción de modo discontinuo, los productos del procedimiento debían presentar una distribución similar de masa molar y, asociada con esto, una viscosidad similar un contenido similar de NCO.

Esto se logra proporcionando el procedimiento según la invención.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación continua de isocianatos oligoméricos y poliméricos por modificación catalítica de di- y/o triisocianatos monoméricos, el cual se caracteriza porque al menos un componente isocianato y al menos un componente catalizador se introducen conjuntamente de manera continua a un aparato de reacción y se conducen como una mezcla de reacción a través del aparato de reacción, en cuyo caso la distribución del tiempo de residencia según el modelo de dispersión se caracteriza por un Bo (número de Bodenstein) por encima de 40, preferiblemente por encima de 60 y de modo muy particularmente preferido por encima de 80.

De ninguno de los documentos del estado de la técnica mencionados al principio se deduce que al conducir una reacción en aparatos de procedimiento intenso, que son operados continuamente, pueden prepararse productos con concentraciones de catalizador comparables o más bajas que en los productos del procedimiento por lotes que tienen viscosidades y contenidos de NCO similares, sin pérdida de conversión.

En el contexto de la invención, reacciones realizadas continuamente son aquellas en las cuales la introducción de los materiales iniciales al reactor y la descarga de los productos del reactor tienen lugar al mismo tiempo, pero físicamente separados. Por el contrario, en el caso de una reacción discontinua la secuencia de reacción, en concreto la introducción de los materiales iniciales, la conversión química y la descarga de los productos, transcurre sucesivamente en el tiempo.

El modo de operación continuo es económicamente ventajoso puesto que se evitan los tiempos en los cuales el reactor no se encuentra disponible para realizar la reacción debido a los procedimientos de llenado y vaciado y los largos tiempos de reacción debido a los requisitos de seguridad industrial, los desempeños de intercambio térmico específicos para el reactor y también los procedimientos de calentamiento y enfriamiento, tal como ocurre en los procedimientos por lotes.

La reacción continua se efectúa en una forma preferida de realización usando una ruta de residencia en el intervalo de presión ≤ 30 bar, preferiblemente ≤ 10 bar, de modo particularmente preferido en el intervalo ≤ 4 bar.

Las velocidades de dosificación de todos los componentes dependen en primer lugar de los tiempos deseados de residencia y de las conversiones que quieren lograrse. El tiempo de residencia se ajusta, entre otras, mediante el caudal y volumen de la zona de reacción. Mientras más alta sea la temperatura máxima de reacción, más corto debe ser el tiempo de residencia. Los tiempos de residencia en la zona de reacción se encuentran por lo regular entre 20 segundos (20 s) y 120 minutos (120 min), preferiblemente entre 90 s y 90 min, de modo muy particularmente preferido entre 5 min y 60 min.

El transcurso de la reacción se sigue ventajosamente mediante diferentes dispositivos de medición. Para esto son adecuados principalmente dispositivos para medir la temperatura, la velocidad, el índice de refracción y/o la conductividad térmica en medios que fluyen y/o para medir los espectros de infrarrojo y/o infrarrojo cercano.

Las secciones de reacción que van a usarse según la invención presentan preferiblemente un desempeño de transferencia térmica adecuado que se caracteriza por la tasa de transferencia térmica específica en W/(K m^3), es decir la transferencia de calor por diferencia de temperatura en Kelvin respecto al volumen libre del reactor. En una forma preferida de realización, por consiguiente, las secciones de reacción que van a emplearse según la invención se caracterizan porque gracias a su estructura en el procedimiento de la invención hacen posible a) una pérdida máxima de presión de 0 a 30 bares, preferiblemente de 0 a 10 bares y de modo principalmente preferido de 0 a 4 bares y b) una tasa de transferencia térmica por encima de 10 kW/(K m^3), preferiblemente por encima de 50 kW/(K m^3) y de modo particularmente preferido por encima de 100 kW/(K m^3).

Aquí se propone, por ejemplo, el uso de la tecnología de micro-reacción (tecnología de µ-reacción) empleando micro-reactores. La denominación empleada "micro-reactor" se refiere de manera representativa a reactores operados de preferencia continuamente, los cuales se conocen bajo la denominación de micro-reactor, mini-reactor, mini-intercambiador térmico, mini-mezcladora o micro-mezcladora. Ejemplos son micro-reactores, micro-intercambiadores térmicos, mezcladores T y Y, así como micro-mezcladores de las más diferentes compañías (por ejemplo, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Siemens AG, CPC-Cellulare Process Chemistry Systems GmbH, y otras), tal como son conocidas por el experto en la materia, en cuyo caso un "micro-reactor" en el contexto de la presente invención presenta habitualmente dimensiones internas características, determinantes de hasta 1 mm y puede contener piezas estáticas de instalación interna para la mezcla.

Igualmente son adecuados intercambiadores térmicos internos como, por ejemplo, los tipos CSE-XR de la compañía Fluitec, siempre que puedan cumplir con las propiedades antes mencionadas respecto de las propiedades de transferencia térmica. Igualmente son concebibles combinaciones de micro-reactores con otros intercambiadores térmicos, estructurados, más grandes tales como, por ejemplo, los de la compañía Fluitec o Sulzer. Una característica esencial en estas combinaciones es la disposición de los tipos individuales del reactor que corresponde al desempeño de transferencia térmica esperado, necesario de los aparatos individuales tomando en cuenta las viscosidades y las pérdidas de presión que se presentan.

Para que los poliisocianatos puedan prepararse con las propiedades de producto deseadas, una distribución estrecha de tiempo de residencia en el sistema de reactor es de importancia decisiva. El número de Bodenstein Bo, como medida para el ancho de la distribución de tiempos de residencia según el modelo de dispersión se encuentra por encima de 40, preferiblemente por encima de 60 y de modo muy particularmente preferido por encima de 80.

La distribución estrecha de tiempos de residencia se logra habitualmente usando elementos estáticos para mezclar o µ-reactores, tales como se han descrito antes. Normalmente los intercambiadores térmicos intensos, tales como, por ejemplo, del tipo CSE-XR cumplen igualmente este requisito de manera satisfactoria.

Los componentes se introducen al reactor por lo regular en corrientes de alimentación separadas. En el caso de más de dos corrientes de alimentación, estas pueden introducirse también en forma de un haz. También es posible añadir a esta corriente de producto adicionalmente catalizadores y/o aditivos tales como fluidizantes, estabilizantes o facilitadores de adhesión.

Al reactor es posible introducir corrientes de sustancias en diferentes fracciones, en diferentes sitios para ajustar así, de modo dirigido, los gradientes de concentración, por ejemplo para provocar que la reacción se complete. Los sitios de entrada de las corrientes de sustancias pueden manejarse de manera variable en la secuencia y desplazados en el tiempo. Para la pre-reacción y/o la compleción de la reacción pueden combinarse varios reactores. Para detener la reacción al grado deseado de conversión, a continuación pueden introducirse otros componentes a la ruta de reacción.

Corrientes individuales o todas las corrientes de sustancias, antes de combinarse, pueden llevarse a la temperatura deseada mediante un intercambiador térmico, es decir una temperatura de -20 °C y +200 °C, preferiblemente de +20 °C a +180 °C, de modo particularmente preferido de +40 °C a +120 °C. A continuación se mezclan con un mezclador intenso y se transportan a través de uno o varios reactores. La combinación de los componentes se efectúa preferiblemente usando elementos para mezclar que provocan un mezclado intenso de los reactantes. Es ventajoso usar un mezclador intenso (µ-mezclador) por medio del cual las soluciones de reacción se mezclan muy rápidamente entre sí, a pesar del caudal diferente y posiblemente también de la viscosidad diferente, por lo cual se evita un posible gradiente de concentración radial. Después de la combinación/mezcla de los reactantes, estos se transportan a través del aparato de reacción que contiene opcionalmente otros elementos para mezclar. Otros elementos para mezclar a lo largo de la ruta de reacción conducen a una distribución preferida de tiempo de residencia que es más estrecha. El aparato de reacción se caracteriza porque proporciona un volumen de residencia desde al menos 20 segundos a 20 minutos. Todos los reactores se equipan ventajosamente de un dispositivo de enfriamiento/o calentamiento, por ejemplo una camisa, por la cual se conduce un líquido de transferencia térmica a temperatura controlada.

El uso de una pluralidad de zonas de enfriamiento/calentamiento que pueden calentarse o enfriarse de manera independiente, por ejemplo para enfriar la mezcla de reacción que fluye al inicio de la reacción, es decir brevemente antes de mezclar, y retira calor de reacción liberado, y para calentar la mezcla de reacción que fluye al final de la reacción, es decir brevemente antes de descargarse del reactor de modo que el tiempo de residencia necesario para la conversión deseada puede mantenerse muy pequeño. La temperatura del medio de enfriamiento y del medio de calentamiento puede encontrarse en entre -20 y +250 °C.

Con el procedimiento de modificación según la invención se ha hecho accesible, por lo tanto, un procedimiento mejorado para la preparación continua de trímeros de isocianato.

El procedimiento de la invención puede realizarse en el intervalo de temperaturas de 0 °C y + 200 °C, preferiblemente de 20 °C a 180 °C, de modo particularmente preferido de 40 °C a 120 °C, en cuyo caso por todo el intervalo de conversión se realiza preferiblemente una temperatura constante de reacción y puede detenerse a grados cualesquiera de conversión, preferiblemente después de que hayan sido convertidos 5 a 80 %, de modo particularmente preferido 10 a 60 %, de modo muy particularmente preferido 10 a 45 % del diisocianato monomérico empleado. El monómero no convertido se recupera a continuación y en el procedimiento según la invención se emplea nuevamente con o sin adición de monómero fresco y/o de otros adyuvantes y aditivos.

Como catalizadores se toman en consideración todos los compuestos del estado de la técnica que han sido prescritos en teoría para este propósito, solos o, dado el caso también en solución muy diluida. Catalizadores particularmente adecuados parecen ser sustancias del tipo de las sales que tienen cationes que aseguran una buena solubilidad en el medio de isocianato, particularmente tetraorganilamonio y -fosfonio, y aniones que se derivan mediante abstracción de H^+ de ácidos libres como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, fenoles, alcoholes, agua, HF, etc. Los fluoruros, hidrodifluoruros, dihidrotrifluoruros y polifluoruros superiores, tales como también los aniones de ácidos carboxílicos especiales que portan grupos alquilo fluorados, conducen a una formación incrementada de trímeros de isocianato que tienen un alto contenido del grupo de iminooxadiazindiona.

Catalizadores adecuados para la trimerización son, además, soluciones alcohólicas de óxidos, hidróxidos, alcóxidos y fenolatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. También son adecuadas soluciones alcohólicas de sales metálicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de potasio, benzoato de sodio, acetato de sodio y formiato de potasio, así como también fosfinas terciarias, principalmente aquellas que contienen el átomo de fósforo como parte de un ciclo.

Para el procedimiento según la invención preferiblemente se emplean los siguientes catalizadores: hidróxidos de amonio cuaternarios, de preferencia hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio e hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxipropil)-amonio. Fluoruros, difluoruros, trifluoruros y polifluoruros superiores de amonio cuaternarios, tales como pueden prepararse mediante mezcla simple de fluoruros o hidróxidos de amonio o fosfonio cuaternarios con fracciones correspondientes de HF, opcionalmente pre-disueltas en alcoholes o en agua.

El tipo de catalizador de trimerización desempeña un papel para la realización del procedimiento según la invención en tanto que influencia de manera significativa la selectividad del producto con respecto a la formación de productos que contienen de manera predominante grupos de uretdiona, isocianurato y/o iminooxadiazindiona. Seleccionando el catalizador y las condiciones de reacción, principalmente pueden incorporarse las fracciones, opcionalmente pequeñas pero que pueden ajustarse de manera dirigida, de los componentes del oligómero que portan grupos uretdiona en mezclas de oligómeros que de otra forma se componen de manera preponderante de las dos

estructuras de trímero de isocianato, lo cual se incluye expresamente en el alcance de la realización del procedimiento según la invención.

La demanda de catalizador en el procedimiento según la invención no se encuentra por encima de aquella observada en la modificación en masa del estado de la técnica (procedimiento discontinuo "por lotes") y con frecuencia es incluso más baja. Esto es particularmente sorprendente y no podía esperarse.

El catalizador puede usarse, por ejemplo, en una cantidad de 1 ppm molar y 1 % molar, preferiblemente entre 5 ppm molar y 0,1 % molar, respecto de la masa del monómero empleado. La cantidad de catalizadores otro parámetro para ajustar el tiempo de residencia requerido. En el procedimiento de la invención se logran un buen control de temperatura sin problemas incluso a concentraciones altas del catalizador de modo que son posibles tiempos de residencia significativamente más cortos que en el proceso discontinuo establecido por lotes.

Para desactivar el catalizador se propone teóricamente una serie entera de procedimientos prescritos del estado de la técnica como, por ejemplo, la adición de cantidades (sub- o super-)estequiométrícas (respecto del catalizador usado) de ácidos (por ejemplo HCl, ácidos que contienen fósforo o azufre, aunque no HF) o derivados de ácidos (por ejemplo cloruros ácidos, ésteres ácidos, ácidos que contienen fósforo o azufre, etc.). Para desactivar el catalizador también son adecuados agentes de alquilación en caso del uso de compuestos de fósforo trivalente, enlazamiento por adsorción del catalizador y separación subsiguiente mediante filtración, desactivación térmica, recuperación por destilación, preferiblemente junto con el monómero no convertido que va a recircularse, extracción, etc.

Los trímeros de isocianato, pobres en monómeros, que resultan en el procedimiento según la invención, tienen al menos el mismo alto nivel de calidad que los productos obtenidos mediante los procedimientos previamente descritos del estado de la técnica y no pueden distinguirse analíticamente de los mismos. Se reduce significativamente o se elimina el olor a amina de los productos del procedimiento, el cual a veces es perceptible cuando se usan catalizadores que tienen sales de amonio cuaternarios principalmente a base de sustituyentes de alquilo o aralquilo de cadena corta en el átomo de nitrógeno. Igualmente se reduce de manera significativa la contaminación del monómero reciclado con sustancias que contienen P cuando para la catálisis se usan catalizadores que comprenden cationes de fosfonio.

Si los productos del procedimiento son poliisocianatos ("trímeros") del tipo de iminooxadiazindiona, la fracción de los grupos de iminooxadiazindiona respecto de la cantidad total de los productos subsiguientes formados por la reacción de modificación de grupos NCO previamente libres, se encuentra preferiblemente por encima de 30 % molar, de modo particularmente preferido por encima de 40 % molar, y la diferencia a 100 % puede atribuirse esencialmente a los grupos isocianurato. La fracción de uretdiona de estos productos especiales del procedimiento se encuentra por debajo de 20 % molar, preferiblemente por debajo de 10 % molar.

Para la realización del procedimiento según la invención, en teoría es posible usar todos los (di)isocianatos conocidos del estado de la técnica de manera individual o en mezclas cualesquiera entre sí.

Principalmente pueden mencionarse: diisocianato de 1,5-pentano, diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo (IMCI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI).

Además, en el procedimiento según la invención pueden emplearse isocianatos aromáticos tales como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) y productos de varios núcleos que son accesibles mediante policondensación de formaldehído-anilina y conversión subsiguiente de las (poli)aminas resultantes en los (poli)isocianatos correspondientes (MDI polimérico).

Se prefieren di- y/o triisocianatos alifáticos, particularmente se prefieren diisocianatos alifáticos, muy particularmente se prefieren diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, se prefiere todavía más el HDI.

Aquí no es trascendental de acuerdo con cuál procedimiento se generan los diisocianatos o (poli)isocianatos antes mencionados, es decir con o sin el uso de fosgeno.

Los productos o las mezclas de productos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de la invención son, por lo tanto, materiales iniciales versátiles para producir plásticos, opcionalmente espumados, y también barnices, composiciones para recubrimiento, adhesivos y auxiliares. Principalmente son adecuados para producir barnices a base de poliuretano monocomponente y bicomponente, opcionalmente dispersables en agua, opcionalmente en forma bloqueada por NCO, debido a su viscosidad de solución o la viscosidad de masa fundida que es reducida en comparación con los productos a base (predominantemente) de isocianurato-poliisocianato mientras se mantiene un perfil de propiedades de otra manera igualmente alto o mejorado. Por lo tanto, los productos del procedimiento de la invención a base de HDI, incluso altamente diluidos en disolventes de barnices, son más estables frente a la aparición de floculación y turbidez que los productos correspondientes a base de isocianurato.

Pueden usarse en forma pura o en combinación con otros derivados de isocianato del estado de la técnica, por ejemplo poliisocianatos que contienen grupos de uretdiona, biureta, alofanato, isocianurato y/o uretano cuyos grupos NCO libres han sido opcionalmente desactivados por medio de agentes de bloqueo.

Los siguientes ejemplos comparativos y ejemplos deben ilustrar la invención sin restringirla.

Todas las indicaciones de cantidad se refieren a la masa, siempre que no se indique algo diferente.

La determinación del contenido de NCO de la resina descritas en los ejemplos y ejemplos comparativos se llevó a cabo mediante titulación según DIN EN ISO 11 909.

El contenido de fósforo fue determinado mediante análisis de fluorescencia con rayos X (RFA).

La determinación de los contenidos de monómero residual se llevó a cabo mediante cromatografía de gases según DIN EN ISO 10283.

Las viscosidades dinámicas fueron determinadas a 23 °C con el viscosímetro VT 550 de la compañía Haake. Por medio de las mediciones a diferentes velocidades de cizallamiento se aseguró que la conducta de flujo de las mezclas descritas de poliisocianato según la invención, y también la de los productos comparativos correspondía a la de los líquidos newtonianos ideales. Por esto puede suprimirse la indicación de la velocidad de cizallamiento.

Los datos en % molar se determinan mediante espectroscopia de RMN y se refieren siempre, a menos que se indique algo diferente, a la suma de los productos derivados de NCO, recién formados en la reacción de modificación. Las mediciones se llevaron a cabo en los instrumentos DPX 400 y DRX 700 de la compañía Bruker en muestras al 5 % (RMN-^{1}H) o al 50 % (RMN-^{13}C) en C_6D_6 seco, a una frecuencia de 400 y 700 MHz (RMN-^{1}H) o 100 y 176 MHz (RMN-^{13}C). Como referencia para la escala en ppm, se emplearon pequeñas cantidades de tetrametilsilano en los disolventes y fue asignado un desplazamiento químico para RMN-^{1}H de 0 ppm. Como alternativa, fue usada como referencia la señal del C_6D_5H contenida en el disolvente: 7,15 ppm de desplazamiento químico para RMN-^{1}H, 128,02 ppm desplazamiento químico para RMN-^{13}C. Los datos para el desplazamiento químico de los compuestos tomados en consideración fueron tomados de la bibliografía (cf. D. Wendisch, H. Reiff y D. Dieterich, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 y la bibliografía allí citada y también la publicación EP 896 009.

Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno, a menos que se indique algo diferente.

Los diisocianatos usados son productos de la Bayer MaterialScience AG, D-51368 Leverkusen; todos los otros productos químicos comercialmente disponibles fueron adquiridos en la compañía Aldrich, D-82018 Taufkirchen. La preparación de los catalizadores de hidro-polifluoruro se conoce en la bibliografía se describen, entre otras, en la publicación EP 962 454.

Ejemplo 1

Ejemplo comparativo

En un recipiente de fondo plano, de doble pared, con la temperatura controlada a 60° por medio de un circuito externo, con agitador, condensador de reflujo conectado a una unidad de gas inerte (nitrógeno/vacío) y termómetro se cargaron previamente miligramos de HDI y agitando durante 1 hora al vacío (0,1 mbar) se liberó de gases disueltos. Después de ventilar con nitrógeno, fueron dosificados por porciones 507 mg de una solución en isopropanol al 70 % de hidrodifluoruro de tetrabutilfosfonio de manera tal que la temperatura de la mezcla de reacción no excediera 65 °C. Después de que se hizo reaccionar aproximadamente 1 mol de grupos NCO, el catalizador fue desactivado adicionando una cantidad equivalente al catalizador de ácido p-toluenosulfónico (como una solución al 40 % in isopropanol, "solución de detención"), durante otros 30 minutos siguió agitándose a la temperatura de la reacción y a continuación fue acabada. El acabado de la solución cruda, cuyo índice de refracción medido a 25° a la frecuencia de la luz de la línea D del espectro de emisión de Na (en el texto sucesivo n_D^{25}) fue de 1,4602, se efectuó mediante destilación al vacío en un evaporador de capa delgada, del tipo de evaporador de trayectoria corta (ETC), con un pre-evaporador (PE) conectado antes (datos de destilación: presión: 0,08 +/- 0,04 mbares, temperatura de PE: 120 °C, temperatura de ETC: 140 °C), en cuyo caso el monómero no convertido fue separado como un destilado y la resina de poliisocianato, cobre en monómero, fue separada como un producto del fondo (vuelta inicial, ejemplo 1-A). La resina de poliisocianato fue separada y destilado fue recogido en un segundo aparato de fondo plano con agitación, el cual tenía una estructura idéntica al primero y fue llenado con HDI recién desgasificado hasta la cantidad de partida (1000 g). A continuación se catalizó y se procedió de la manera como se describió al principio. Éste procedimiento fue repetido variando la cantidad de catalizador, la conversión y tiempo de reacción (véanse detalles en la tabla 1). Del análisis de los contenidos de fósforo de las resinas de poliisocianato obtenidas y del monómero reciclado que permaneció al final de la serie de experimentos fue determinado el balance de fósforo. En caso de una recuperación del 92 %, este asciende a 79 % del fósforo encontrado en las resinas y 21 % en el último destilado. Los datos de las resinas de poliisocianato obtenidas en los experimentos 1-B a 1-F también pueden deducirse de la tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo 1	$Bu_4P^+HF_2]^-$ Solución. [(a)] mg]	Tiempo de reacción [hh:mm]	n_D^{25} [(b)]	Cantidad de resina [g]	NCO de resina	Viscosidad de resina [mPas/23 °C]	Isocianuratos [(c)]	Iminooxadia-zinadionas [(c)]	Uretdionas [(c)]
A	507	00:34	1.4602	195	23.6 %	694	50.5	44.3	5.2
B	340	00:22	1.4598	198	23.5 %	684	47.1	49.4	3.5
C	214	00:30	1.4595	162	23.6 %	680	46.3	48.6	5.1
D	134	00:48	1.4590	159	23.9 %	710	65.3	32.8	1.9
E	611	01:12	1.4653	300	22.8 %	1375	56.5	38.0	5.5
F	714	00:38	1.4689	391	21.5 %	1940	44.0	51.3	4.7

[(a)] 70 % en iPrOH; [(b)] índice de refracción de la mezcla de reacción después del efecto del agente de detención antes de la destilación; [(c)] % molar según RMN, respecto de la suma de los productos derivados que fueron formados en la reacción de modificación

Ejemplo 2

Ejemplo comparativo

Fue repetido el procedimiento tal como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se usó como catalizador respectivamente una solución al 0,5 % de hidróxido de benciltrimetilamonio ($BzMe_3N^+OH^-$) en 2-etilhexanol (ejemplos 2-A a 2-F) y 2-etil-1,3-hexandiol (ejemplos 2-G a 2-L, véanse las cantidades en la tabla 2) y como agente de detención fue usada la cantidad estequiométrica de fosfato de dibutilo (véanse las cantidades en la tabla 2). Los datos analíticos para las resinas de poliisocianato, obtenidas en los ejemplos 2-A a 2-L, que tenían un olor a amina ostensiblemente perceptible inmediatamente después de que habían sido preparadas se muestran igualmente en la tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo 2	$BzMeN^+ OH^-$ Solución	Fosfato de dibutilo [g]	Tiempo de reacción [hh:mm]	n_D^{25} [a]	Cantidad de resina [g]	NCO de resina	Viscosidad de resina [mPas/23 °C]	Isocianu-ratos [b]	Iminooxa diazinadi onas [b]	Alofana-tos [b]	Uretdio-nas [b]
A	12.05 [c]	0.08	2:22	1.4617	238	22.4 %	1040	81.4	3.9	14.3	0.4
B	15.00 [c]	0.09	2:59	1.4648	298	21.9 %	1400	83.1	2.8	13.8	0.3
C	15.20 [c]	0.10	2:19	1.4702	402	21.5 %	2240	85.2	2.1	12.5	0.2
D	15.18 [c]	0.10	2:42	1.4753	497	21.0 %	4340	89.4	1.4	9.1	0.3
E	20.30 [c]	0.12	2:30	1.4837	604	19.6 %	11000	89.4	1.8	8.6	0.2
F	25.05 [c]	0.16	3:01	1.4911	701	18.2 %	40000	89.7	1.3	8.6	0.4
G	10.05 [d]	0.07	0:04	1.4611	198	22.0 %	2570	70.9	1.4	26.4	1.3
H	10.05 [d]	0.07	0:50	1.4646	296	21.9 %	2940	78.1	1.2	18.8	1.9
I	7.63 [d]	0.06	1:30	1.4685	405	21.8 %	3610	88.2	1.5	9.4	0.9
J	9.93 [d]	0.07	2:09	1.4741	506	21.0 %	6300	86.3	1.4	11.5	0.8
K	13.10 [d]	0.08	3:46	1.4828	598	20.0 %	18000	87.4	1.9	9.9	0.9
L	20.00 [d]	0.13	4:24	1.4903	694	19.2 %	59000	86.0	1.6	12.0	0.4

[a] índice de refracción de la mezcla de reacción después del efecto del agente de detención antes de la destilación; [b] % molar según RMN, respecto de la suma de los productos derivados que fueron formados en la reacción de modificación, [c] disuelto al 0,5 % en 2-etilhexanol; [d] disuelto al 0,5 % en 2-etil-1,3-hexandiol

Ejemplo 3

Según la invención

En un montaje operado de manera continua, con HDO (desgasificado) que había sido pre-tratado de manera análoga al ejemplo 1 y con las soluciones de catalizador y de agente de detención empleadas en el ejemplo 1, se procedió tal como se describe a continuación.

La figura 1 muestra de manera esquemática un montaje para llevar a cabo el procedimiento de la invención. Encuentran presentes cuatro recipientes de los cuales las materias primas fueron alimentadas por separado a la ruta de reacción.

Los recipientes 1-a y 1-b contenían el (di)isocianato monomérico que iba a convertirse (1a el monómero recién alimentado al procedimiento, 1b el monómero recuperado mediante destilación). El recipiente 2 contenía el catalizador. Las corrientes 1 y 2 fueron introducidas primero a un primer elemento para mezclar (M1). Las corrientes de materiales se llevaron a la temperatura de referencia por medio del intercambiador térmico (IT) antes de la entrada al primer elemento para mezclar.

El primer elemento para mezclar era un mezclador en cascada µ-estructurado de la compañía Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH.

Después de mezclar intensamente los componentes, la corriente de materiales se introdujo a la ruta de reacción (RR), formada en el presente ejemplo por una pluralidad de intercambiadores térmicos de la compañía Fluitec, conectados en serie. De manera alternativa también pueden usarse aquí elementos estáticos para mezclar tales como, por ejemplo, Kenics o SMX. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo mediante intensa transferencia térmica a la temperatura de referencia (60 +/- 0,5 °C).

Después de una ruta de residencia definida, se alimentó otro componente al medio de reacción desde un recipiente 3 (solución de detención) por medio de otro elemento para mezclar (M2). La mezcla de reacción paso por una ruta de residencia definida (Bo aproximadamente de 90) que se componía de elementos de transferencia térmica antes de alcanzar el recipiente (4) para productos intermedios y desde allí se llevó al procedimiento de retiro del monómero (mediante destilación) que consistía en un pre-evaporador y un evaporador de vía corta (5). El monómero no convertido que se obtiene en este caso por medio de destilación fue recirculado 1b (véase antes) mientras que el poliisocianato pobre en monómero fue descargado.

La destilación se llevó a cabo en el mismo aparato que en el ejemplo 1.

Al cabo de 24 horas a un consumo promedio de solución de catalizador análogo al ejemplo 1 de alrededor de 300 mg/kg_{HDI} (solución de detención análoga al ejemplo 1:305 mg/kg_{HDI}), fue obtenido un promedio de 210 $g_{resina}kg_{HDI}$ de una resina de poliisocianato que tenía los siguientes datos (ejemplo 3 a):

contenido de NCO: 23,5 %

viscosidad: 710 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 49 % molar*

isocianuratos: 47 % molar*

uretdionas: 4 % molar*

* = respecto de la suma de los productos derivados NCO que se formaron en la reacción de modificación.

A continuación, la dosificación de catalizador se redujo por etapas a un mínimo de 105 mg/kg de HDI. En este montaje y en una dosificación adaptada de manera correspondiente de solución de detención (108 mg/kg_{HDI}) fueron obtenidos durante otras 24 horas con alta constancia, en promedio 195 g_{resina}/kg_{HDI} de una resina de poliisocianato con los siguientes datos (Ejemplo 3b):

contenido de NCO: 23,7 %

viscosidad: 710 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 45 % molar*

isocianuratos: 48 % molar*

uretdionas: 7 % molar*

* = respecto de la suma de los productos derivados de NCO que se formaron en la reacción de modificación

A partir del análisis de los contenidos de fósforo de la resina de poliisocianato obtenida y del monómero reciclado que permanece al final de la serie de experimentos fue determinado el balance de fósforo. Éste asciende, en el caso de un 96 % en total de recuperación, a 98 % del fósforo encontrado en la resinas y a 2 % en el último destilado, lo cual representa un mejoramiento significativo frente al resultado encontrado en el ejemplo comparativo 1.

Como lo demuestra una comparación del resultado del ejemplo 3b según la invención, mencionado previamente, con el resultado obtenido en el ejemplo comparativo 1d, se incrementa ostensiblemente la fracción de grupos de iminooxadiazindiona en la resina del ejemplo según la invención a una cantidad significativamente reducida del catalizador (en relación con el monómero convertido) y en condiciones de reacción de otra manera iguales.

Ejemplo 4

Según la invención

Con HDI (desgasificado) previamente tratado de manera análoga al ejemplo 2 y la solución de catalizador empleada en los ejemplos 2-A a 2-F y fosfato de dibutilo como agente de detención (como solución al 10 % en 2-etilhexanol), en un aparato tal como se ha descrito en el ejemplo 3 durante 24 horas, con un consumo de catalizador alrededor de 4,5 g/kg_{HDI} (solución de detención correspondiente a 285 mg/kg_{HDI}) con alta constancia, fue obtenida una resina de poliisocianato con los siguientes datos:

rendimiento de resina (respecto de HDI usado): 21,8 %

contenido de NCO: 23,2 %

viscosidad: 1250 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 3 % molar*

isocianuratos: 88 % molar*

uretdionas: 3 % molar

alofanatos: 6 % molar

* = respecto de la suma de los productos derivados NCO que se formaron en la reacción de modificación

Inmediatamente después de retirar la resina del aparato de destilación no fue perceptible un olor a amina.

Ejemplo 5

Ejemplo comparativo

Con HDI (desgasificado) previamente tratado de manera análoga al ejemplo 1 y catalizador usado en el ejemplo 1 y soluciones de detención, en un aparato análogo al ejemplo 3, aunque con una distribución de tiempos de residencia seleccionada más amplia de manera consciente (Bo alrededor de 30, es decir reducido frente al ejemplo 3 en un factor de 3) se obtuvieron los siguientes datos:

rendimiento de la resina (respecto del HDI usado): 18,1 %

contenido de NCO: 22,8 %

viscosidad: 1030 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 42 % molar*

isocianuratos: 55 % molar*

uretdionas: 4 % molar

Ejemplo 6

Según la invención

Con el aparato empleado de manera análoga al ejemplo 3, a una cantidad de catalizador (respecto del monómero) 6 veces en comparación con el ejemplo 3a y, no obstante, muy buen control de temperatura (incremento de temperatura <1 K), el rendimiento de espacio-tiempo se incrementó en 5 veces y se obtuvo una resina de poliisocianato con los siguientes datos:

rendimiento de resina (respecto del HDI usado): 29,5 %

contenido de NCO: 22,3 %

viscosidad: 1120 mPas/23 °C

iminooxadiazindionas: 48 % molar*

isocianuratos: 47 % molar*

uretdionas: 5 % molar

El índice de refracción del producto crudo detenido (n_D^{25}) antes de la destilación fue en promedio de 1,4658.

Una comparación de los ejemplos 1-A a 1-F y del ejemplo 6 con los ejemplos indicados en la publicación EP 17998 sobre la trimerización de HDI demuestra un contenido significativamente más bajo de NCO en los poliisocianatos pobres en monómero según la publicación EP 17998 (20,9 a 21,4 %) en relación con la conversión del monómero (indicada por el índice de refracción del producto crudo (n_D^{25}) -en la publicación EP 17998 entre 1,4658 y 1,4676).

A partir de esto puede verse inmediatamente que según la enseñanza de la publicación EP 17998 solamente pueden obtenerse productos con distribución ostensiblemente más amplia de pesos moleculares que en el experimento por lotes y en el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación continua de isocianatos oligoméricos y poliméricos mediante modificación catalítica de di- y/o triisocianatos monoméricos, caracterizado porque al menos un componente de isocianato A y al menos un componente catalizador B se combinan continuamente en un aparato de reacción y como mezcla de reacción se conducen a través del aparato de reacción, caracterizándose la distribución de tiempos de residencia según el modelo de dispersión mediante Bo (número de Bodenstein) por encima de 40, preferiblemente por encima de 60 y de modo muy particularmente preferido por encima de 80.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la combinación del componente isocianato y del componente catalizador se efectúa usando un mezclador intensivo.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque además de los componentes A y B en la mezcla de reacción se encuentran contenidos otros compuestos o se introducen a esta a lo largo de la ruta de reacción, tratándose en el primer caso, por ejemplo, de adhesivos, estabilizantes o fluidizantes y en el segundo caso, por ejemplo, de adhesivos, estabilizantes, fluidizantes, di- o triisocianatos diferentes de A, catalizadores diferentes de B o sustancias que desactivan los catalizadores.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a lo largo de la ruta de residencia se produce un mezclado intenso de todos los componentes mediante el empleo de elementos para mezclar.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se realiza en el intervalo de temperaturas de 0 °C a + 200 °C, preferiblemente de 20 °C a 180 °C, de modo particularmente preferido de 40 °C a 120 °C, y preferentemente por todo el intervalo de conversión se realiza una temperatura constante de reacción.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en calidad de di- y/o triisocianatos pueden emplearse diisocianato de 1,5-pentano, diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo (IMCI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benzeno (XDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (H6XDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), bis(4-isocianatofenil)metano (4,4'MDI), 4-isocianatofenil-2-isocianatofenilmetano (2,4'MDI) y/o productos de varios núcleos que pueden obtenerse mediante policondensación de formaldehído-anilina y subsiguiente conversión de las (poli)aminas resultantes en los (poli)isocianatos correspondientes (MDI polimérico).

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplean di- y/o triisocianatos alifáticos, de modo particularmente preferido diisocianatos alifáticos, de modo muy particularmente preferido diisocianato de hexametileno (HDI), 1,5-diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,4,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexano, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano.

8. Procedimiento según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizadores se usan

- sales de tetraorganilamonio y/o tetraorganilfosfonio, cuyos aniones se derivan mediante abstracción de H^+ de ácidos débiles como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos carboxílicos que portan grupos alquilo fluorados, fenoles, alcoholes, agua y HF, en forma sólida o disuelta,

- soluciones alcohólicas de óxidos, hidróxidos, alcóxidos y fenolatos de metales alcalinos y alcalino-térreos,

- soluciones alcohólicas de sales metálicas de ácidos carboxílico, por ejemplo acetato de potasio, benzoato de sodio, acetato de sodio y formiato de potasio y/o

- fosfinas terciarias, principalmente aquellas que contienen el átomo de fósforo como parte de un ciclo, en forma sólida o disuelta.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador se emplea en una fracción entre 1 ppm molar y 1 % molar, preferiblemente entre 5 ppm molar y 0,1 % molar, respecto de la masa de di- y/o triisocianato empleados.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se interrumpe el procedimiento después de que se hayan convertido del 5 al 80 %, de modo particularmente preferido del 10 al 60 %, de modo muy particularmente preferido del 10 al 45 % del di- y/o triisocianato monomérico empleado.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la ruta de residencia presenta una pérdida máxima de presión de 0 a 30 bares, preferiblemente de 0 a 10 bares y de modo particularmente preferido de 0 a 4 bar y b) una velocidad de transferencia térmica por encima de 10 kW/(K m^3), preferiblemente por encima de 50 kW/(K m^3) y de modo particularmente preferido por encima de 100 kW/(K m^3).

12. Isocianatos oligoméricos y poliméricos que pueden obtenerse según un procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Uso de isocianatos oligoméricos y poliméricos según la reivindicación 12 para la preparación de plásticos opcionalmente espumados y barnices, agentes de recubrimiento, adhesivos y adyuvantes, preferiblemente para la preparación de barnices de poliuretano mono- y bicomponentes dado el caso dispersables en agua.
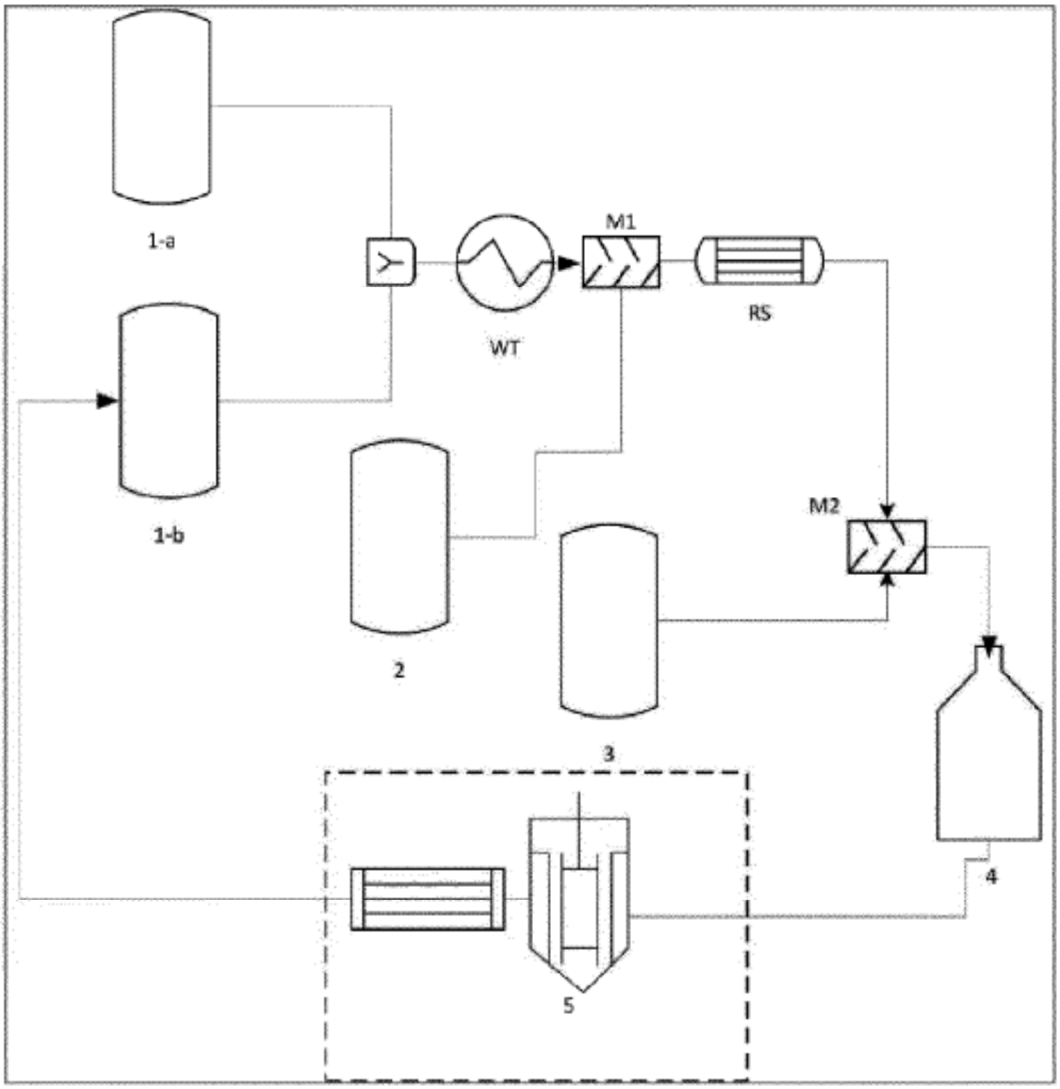
Figura 1