



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 485409	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 26 OCT. 1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 28 46 815.7	(32) FECHA 27 de octubre de 1.978	(33) PAIS Rep. Federal Alemana
---	--------------------------------------	-----------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07K 11/00 C07C 118/00 C07C 119/048	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
--------------------------	--	-------------------------------------

(64) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la elaboración de residuos de destilación de toluilendiisocianato

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Artur Reischl., Dr. Kuno Wagner.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración del residuo de destilación, tal y como se obtiene en la fabricación industrial a gran escala de toluilendiisocianato, mediante molturación y, en caso dado, reacciones de modificación químicas simultáneas y/o a continuación. El polvo finamente particulado así obtenido se puede emplear como material de relleno reactivo en la fabricación de los más distintos materiales sintéticos.

En la producción industrial en gran escala de isocianato se forman forzosamente siempre cantidades considerables de productos secundarios y productos subsiguientes reticulados de alto peso molecular. Estos productos secundarios se obtienen durante la elaboración destilativa de las soluciones de isocianato en bruto obtenidas por fosgenación de aminas, como un residuo alquitranoso, no destilable. Tales residuos son por lo general inadecuados para fines de aplicación usuales de poliisocianatos (obtención de materiales sintéticos de poliuretano). Para evitar una pérdida total del residuo no destilable se puede proceder en algunos casos, por ejemplo, en la fosgenación de diaminas de la serie difenilmetano, aislando solo una parte del isocianato monómero puro del producto de fosgenación en bruto, es decir, dejando una proporción considerable de isocianato monómero en la fase de pie de la columna para mantener en solución los productos secundarios de alto peso molecular. Para la mezcla de poliiso-

5 cianato líquida, enriquecida con productos de alto peso molecular, así obtenida (así llamada "MDI en bruto") se pudieron hallar en el transcurso de los últimos años una serie de posibilidades de aplicación para materiales sintéticos especiales.

Hasta ahora fracasaron sin embargo todos los ensayos para emplear en forma análoga el toluilendiisocianato enriquecido con productos subsiguientes de alto peso molecular ("TDI en bruto") con una proporción de toluilendiisocianato aún económicamente justificablemente baja; bajo las condiciones industrialmente realizables se obtienen en la destilación del producto de fosgenación de toluilendiaminas siempre productos subsiguientes insolubles, de alto peso molecular, conteniendo grupos uretdiona, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, urea y biuret. Según el contenido en o-toluilendiamina del producto de partida se forman en la fosgenación, además, metilbenzimidazolonas que en el transcurso del tiempo se biuretizan con los grupos isocianato libres existentes bajo el aumento de la molécula a productos reticulados insolubles. Los residuos de destilación de TDI en bruto, que aún muestran un contenido alto en monómeros, (posiblemente superior a un 80% en peso) y que prácticamente no contiene metil-benzimidazolona o sus derivados, si bien son solubles, sin embargo, no son suficientemente estables al almacenamiento; el contenido el grupos NCO libres

10

15

20

25

disminuye continuamente también a temperatura ambiente durante el almacenamiento elevando la viscosidad de la mezcla.

En la patente US 3.634.361, publicaciones alemanas DE-OS 2.123.183, DE-OS 2.333.150, patente US 3.634.361 y publicación alemana DE-OS 2.423.594 se describen diferentes procedimientos según los cuales los residuos de destilación de TDI, que aún muestran un contenido considerable de grupos NCO libres (preferentemente superior a un 20% en peso) se disuelven en presencia de diisocianatos monómeros en un disolvente orgánico, en caso dado empleando altas temperaturas. Estas soluciones de residuo se pueden emplear entonces como componente isocianato para el procedimiento de poliadición de poliisocianato. En la práctica fracasó sin embargo un aprovechamiento de éstos de los residuos de TDI debido a la falta de estabilidad al almacenamiento y a la standardización de las soluciones (en caso de que una disolución hubiese sido posible) o en la sedimentación de los componentes insolubles durante el almacenamiento.

Un reciclado parcial se logró en los últimos tiempos mediante hidrólisis alcalina de los residuos de destilación de TDI. Aquí, sin embargo, se recupera solo una proporción relativamente pequeña de toluilendiaminas.

Más éxito en maximar el rendimiento en 2,4-TDI ("T 100") o bien en mezclas de isómeros de un 80% de 2,4-TDI y un 20% de 2,6-TDI ("T 80") ó un 65% de 2,4-TDI y un 35% de

2,6-TDI ("T 65"), en cada caso referido a la toluidiamina empleada, fué aportado por los así llamados evaporadores de tubos verticales empleados en la producción industrial de toluidiisocianato (publicación alemana DE-OS 2.035.731) ó bien la termólisis continua del alquitrán residual de TDI aún líquido. Aquí se obtienen solo aproximadamente un 10% (referido al TDI en bruto) de un residuo prácticamente libre de monómeros, pero conteniendo aún grupos isocianato libres, que, para evitar las combustiones por incandescencia que se presentan fácilmente y también por razones fisiológicas a continuación de la separación del TDI monómero puro se enfría con agua bruscamente como masa alquitranosa con una temperatura de unos 150 hasta 300°C. En este proceso de desnaturalización reaccionan los grupos isocianato libres aún existentes en una parte considerable con el agua bajo desarrollo de dióxido de carbono y formación de agrupaciones úrea adicionales, de manera que solo queda un resto reducido (en la mayoría de los casos aproximadamente un 1 hasta 10% en peso) de grupos isocianato incluidos. Al almacenar en agua o en estado húmedo disminuye lentamente más aún el contenido de isocianato en el transcurso de períodos de tiempo más largos.

Los residuos de TDI en forma de escorias, que contienen grupos poliúrea y grupos isocianurato, así obtenidos son insolubles en todos los disolventes usuales. Por encima de 250 ± 30°C comienzan en parte a fundir, presentándose

descomposición y desarrollo de gas. Una posibilidad de aprovechamiento industrial y económicamente interesante para esta escoria de residuos, especialmente de la escoria de residuo T 80 extremadamente estable a la alta temperatura, no fusible, tal y como se obtiene en cantidad preponderante en la proporción de TDI, no ha sido hallada hasta ahora.

La mayor parte de las enormes cantidades de residuos de destilación de TDI que se obtienen forzosamente en todo el mundo (más del 10% en peso de la producción de TDI total) es por lo tanto almacenada en depósitos o quemada con considerables problemas en establecimientos de hornos. En la combustión de las escorias de residuo de TD se forman en el fondo del recinto de combustión unas sedimentaciones de masas alquitranosas de firme adherencia, difícil inflamabilidad, que en la mayoría de los casos se descomponen en forma explosiva por encima de unos 500°C.

Era por lo tanto cometido de la presente invención señalar para los residuos de destilación de TDI, especialmente para las escorias de residuo de TDI desnaturalizadas con ayuda de agua, unas posibilidades de aprovechamiento industrialmente utilizables en el sentido de un reciclado.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los residuos de destilación de TDI mediante una molturación muy fina y, en caso dado, reacciones de modificación químicas sencillas, a realizar simultáneamente o a continuación, en fase heterodispersa, se pueden transformar en materiales de

relleno reactivos de alta calidad que se pueden emplear simultáneamente en la fabricación de los más distintos materiales sintéticos por poliadición, policondensación o polimerización.

5 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la elaboración de los residuos de destilación de toluilendiisocianato a productos de partida que se pueden volver a aprovechar para la fabricación de materiales sintéticos, que se caracterizan porque un residuo de destilación que no funde sin descomposición, esencialmente libre de monómeros, reticulado, insoluble en disolventes orgánicos inertes, tal y como se obtiene como escoria en la eliminación destilativa de toluilendiisocianatos monómeros del producto de fosgenación en bruto de toluilendiaminas, en caso dado después de introducir y agitar en agua, se moltura a un polvo con una granulometría media inferior a 800 μm , preferentemente inferior a 350 μm , especialmente inferior a 100 μm , con especial preferencia inferior a 10 μm , y, en caso dado simultáneamente y/o a continuación, por reacción con los grupos funcionales del residuo de destilación, especialmente los grupos isocianato, se modifica químicamente a compuestos reactivos.

20 Los residuos de destilación a emplear en el procedimiento de la presente invención se obtienen, como más
25 arriba se ha descrito detalladamente en la exposición de los

problemas en que se basa la presente invención, forzosamente en los procedimientos de producción hoy día usuales para la obtención en escala industrial de 2,4- y/o 2,6- toluilendiisocianato. Se trata aquí de escorias de residuos de alto peso molecular, reticuladas a través de enlaces de valencia principal, que en la mayoría de los casos se forman en una cantidad superior a un 10% en peso, referido al rendimiento cuantitativo calculado, de diisocianatos monómeros, y que para mejor manipulación se introducen a más de 150°C en caliente en agua, donde bajo reacción de la mayor parte de los grupos isocianato libres a grupos poliurea se forma una escoria de partícula basta, de forma irregular, insoluble. Esta escoria si bien tiene solo un contenido reducido de grupos NCO libres (por lo general inferior a un 15% en peso, en la mayoría de los casos un 1 hasta 10% en peso) está, sin embargo, prácticamente libre de diisocianatos monómeros. Además de los grupos NCO muestran las escorias de residuo de TDI en proporciones cuantitativas diferentes grupos urea, biuret, uretdiona, isocianurato, carbodiimida, uretonimida, y, en caso dado, también grupos metilbenzimidazolona, así como sus productos de biuretización. Las escorias están tan altamente reticuladas a través de estos distintos grupos funcionales que también con un tamaño de partícula medio inferior a 5 μm son prácticamente insolubles en disolventes orgánicos inertes, tales como cloruro metilénico, ciclohexano,

ciclohexanona, tolueno, xileno o diclorobenceno, también a temperatura de ebullición. En dimetilformamida hirviendo estos polvos residuales se esponjan parcialmente, pero sin embargo no se disuelven. Al calentar plastifica, si es que sucede, solo una proporción muy reducida de los residuos de destilación de TDI a emplear según la presente invención, por encima de unos 250°C; sin embargo, por encima de unos 280°C se presenta descomposición bajo desarrollo de gas sin que fundan los residuos de destilación.

La escoria de residuos de TDI de gránulo muy basto, en caso dado reticulada con agua o suspendida en agua en el proceso de desnaturalización en la caldera provista de agitador, se desmenuza según la presente invención primeramente en forma preferente con ayuda de una máquina desmenuzadora, por ejemplo, con un granulador cortador o con un molino de martillos a menos de 3 mm y, a continuación, se somete en cualquier momento arbitrario a procedimientos de molturación conocidos, bien en fase húmeda o fase seca llevándolos a la finura final necesaria para el empleo previsto.

Cuando los residuos de TDI de la presente invención, por ejemplo, en el proceso de desnaturalización arriba descrito, practicado en escala industrial, se obtienen en agua y las reacciones ulteriores provistas se pueden realizar en fase acuosa, se ofrece en forma especialmente económica y

no contaminadora del medio ambiente la desmenuzación fina en húmedo o finísima en húmedo en máquinas de trabajo discontinuo o continuo, en caso dado dispuestas en dos escalas consecutivas. Las concentraciones de sólidos se encuentran durante la molturación en húmedo preferentemente entre un 5 15 y 45% en peso. Además de los molinos tubulares y de bolas entran especialmente en consideración, con ventaja, los molinos goloides dentados, los molinos de anillos dentales trigonales, los molinos de discos de corundo y los molinos 10 de bolas de mecanismo agitador. Para granulometrias especialmente finas es adecuada, por ejemplo, la combinación de molinos coloides dentado y el molino de bolas de mecanismo agitador.

En casos especiales se pueden realizar ya durante el proceso de desnaturalización arriba descrito reacciones de adición de NH introduciendo y agitando directamente en agua mezclada con compuestos NH la fusión del residuo de TDI, viscosa, en la mayoría de los casos con un calor superior a 150°C que se obtiene en la producción.

20 Convenientemente se trabaja aquí, según la granulometría, con un defecto en compuestos NH en gran dilución acuosa y se agita con una turbulencia muy alta, en caso dado ya empleando simultáneamente una máquina desmenuzadora para desarrollar un residuo de TDI de granulometría 25 más fina.

De esta manera se obtiene por ejemplo en la desnaturalización en solución acuosa de amoníaco o en soluciones disociadoras de amoníaco, tal como por ejemplo solución de (bi)carbonato amónico, una escoria de residuo de TDI que tiene un contenido más elevado de grupos úrea externos, en parte solo monosustituidos, que son de acceso especialmente fácil para las ulteriores reacciones de condensación.

La desnaturalización en presencia de aminas ionómeras condice directamente a residuos de TDI conteniendo grupos de sal o residuos de TDI capacitados para la formación de sal.

La desmenuzación en fase acuosa se puede regular de manera que, debido al calor que se presenta en la molturación (y en caso dado regulable por enfriamiento) y debido a la generación de superficies de corte frescas con un aumento fuerte simultáneo de la superficie del material molturado también sin la alimentación externa de calor se presente una reacción de la escoria de residuo de TDI con el agua. Naturalmente se pueden producir durante la molturación en medio acuoso también mediante adición de compuestos reactivos otras reacciones tales como por ejemplo poliadiciones con compuestos NH o policondensaciones con compuestos carbonilo. En casos especiales se puede sustituir durante el proceso de molturación una parte del agua o toda el agua por

otro líquido que lleve grupos en caso dado reactivos con respecto a los isocianatos, que se seleccionan en cada caso según la finalidad de empleo ulterior.

5 Las escorias de residuo de TDI obtenidas en la desmenuzación en húmedo, que según el modo de trabajo aún contienen reducidas cantidades de grupos NCO libres o que están libres de grupos NCO, se emplean bien como suspensiones de partícula muy fina, pastas o (después de aislar el agente de suspensión) como polvos en la misma forma como los polvos
10 de residuo de TDI obtenibles por desmenuzación en seco.

Para la molturación en seco se emplea escoria de residuo de TDI previamente molturada y previamente secada preferentemente a temperaturas inferiores a 50°C, no conteniendo esencialmente más de un 15% en peso, preferentemente
15 menos de un 5% en peso de humedad. En la selección de las máquinas de desmenuzación en seco tienen importancia primordial esencialmente solo la finura final deseada y la distribución de la granulometría, pero también los costes de la molturación. Las escorias de residuos empleadas según la
20 presente invención son, en comparación con los materiales sintéticos, muy duros y debido a su alto grado de reticulación molturables en las máquinas de desmenuzación usuales sin problemas de enfriamiento a temperaturas dhasa unos 220-300°C sin que plastifiquen, lo que es de especial impor-
25 tancia para lograr granulometrías finísimas en la zona infe-

rior a un $1\mu\text{m}$ hasta $5\mu\text{m}$.

Se emplean, por ejemplo, molinos de puás, molinos de bolas o molinos de platos de rebote, además, molinos de corriente de aire, tales como molinos de impacto cruzado, de coronas dentadas o turbomolinos, pero con especial preferencia los molinos de chorro de vapor o molinos de chorro de aire ya que en estos la desmenuzación se logra mediante impactos entre sí de las partículas y menos por impactos contra la pared y ya en una sola pasada se logran magnitudes de granulometría finísimas. Naturalmente son posibles en la desmenuzación en seco tanto los procesos de molturación de una como también de varias etapas, discontinuos o continuos, pudiéndose producir polvos finísimos de residuo de TDI con grupos isocianato libres ó (mediante adición de componentes de reacción líquidos que produzcan durante la desmenuzación una reacción modificadora, en el caso de emplear componentes de bajo punto de ebullición hasta en fase gaseosa) unos productos subsiguientes de las escorias de residuo de TDI en granulometrías finísimas en cantidades industriales grandes.

Sorprendentemente bien adecuados son también todos los aparatos mezcladores obtenibles en el mercado para la ulterior desmenuzación en todos los tamaños de laboratorio y de producción (que simultáneamente también sirven como reactores) si se dotan, por ejemplo, de elementos mezcladores,

en forma de reja de arado y cabezales de cuchilla (preferentemente de varios escalones).

Solo mediante la desmenuzación en la fase húmeda o en estado seco se hacen accesibles los grupos reactivos residuales de la clase arriba mencionada, incluidos en la escoria de los residuos, para las más distintas reacciones químicas. Los polvos de residuo de TDI obtenidos según la presente invención se pueden someter, por lo tanto, antes de su empleo como material de relleno reactivo, a las más distintas modificaciones químicas. Estas reacciones de modificación se pueden realizar tanto en fase gaseosa como también en presencia de un medio de reacción líquido.

En las reacciones de modificación mencionadas, en parte realizables durante el proceso de molturación, se hacen reaccionar especialmente las reducidas cantidades de grupos isocianato aún contenidos en los polvos de residuo de TDI. Así se puede, por ejemplo, conducir a través del residuo de destilación del TDI molturado gas de amoníaco o aminas gaseosas, preferentemente según el principio de contracorriente, alcanzándose en reacción exotérmica, también sin mezcla mecánica alguna, en el transcurso de muy breve tiempo (según la finura del polvo hasta menos de 1 minuto) una libertad de NCO. Aquí se forman en el residuo de destilación del TDI agrupaciones úrea adicionales que pueden formar con especial facilidad reacciones de condensación con compuestos

carbonilo, especialmente formaldehido, que en caso dado se pueden conducir simultáneamente o a continuación a las reacciones con amoniaco o bien aminas, a través del polvo. En lugar de mezclas de formaldehido-amoniaco se puede emplear también urotropina bajo condiciones hidrolizantes para el desarrollo de puentes metilénrea. Aminas evaporables adecuadas son, por ejemplo, etilamina, dietilamina, dimetilamina, butilamina, dibutilamina, etilendiamina y propilendiamina; como compuestos carbonilo entran en consideración, además del formaldehido, por ejemplo, acetaldehido, propionaldehido, butiroaldehido, acetona o metiletilcetona.

Otra reacción de modificación en fase gaseosa es la reacción con vapor de agua. Mientras la reacción de los grupos isocianato libres de la escoria de residuos finamente pulverizada con vapor de agua, también al emplear residuos de destilación de TDI finamente molturados a menos de 100°C se desarrolla solo lentamente se puede alcanzar una formación de poliurea cuantitativa dentro de un plazo breve si se emplean temperaturas de reacción claramente por encima del punto de ebullición del agua, preferentemente superiores a 130°C. Con una escoria de residuos de TDI suficientemente desmenuzada es sin embargo suficiente, exponer ésta, humectada con agua, sin ulterior mezcla a las temperaturas mencionadas, pudiéndose emplear en forma análoga naturalmente también amoniaco acuoso, soluciones acuosas de aminas o al-

coholes y ácidos carboxílicos, en caso dado totalmente o parcialmente en estado gaseoso, para las reacciones de modificación con los grupos NCO libres, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, ácido fórmico o ácido acético.

Para la modificación del polvo de residuo de TDI en agua o en disolventes inertes orgánicos como medio de reacción son ante todo interesantes las reacciones de los grupos isocianato que se desarrollan bajo la influencia de catalizadores. Ejemplos de esto son la formación de grupos uretdiona en presencia de catalizadores de dimerización tales como por ejemplo, fosfinas trisustituidas, o la formación de grupos carbodiimida en presencia de óxido fosfolínico.

Otra posibilidad de modificación consiste en agregar a los grupos isocianato libres de la escoria de los residuos de TDI pulverizados compuestos débilmente ácidos, (por ejemplo, bisulfito u otros disociadores de isocianato) que más adelante, en cualquier momento deseado, se pueden volver a disociar a temperaturas más elevadas bajo liberación de los grupos isocianato. Naturalmente se pueden efectuar desde la fase acuosa también las más distintas reacciones de modificación con compuestos que muestren grupos reactivos, especialmente, con respecto a los grupos isocianato de los polvos del residuo (especialmente grupos hidroxilo, amino y/o carboxilo).

En caso dado se puede mediante tales reacciones de modificación introducir en el polvo del residuo también grupos aniónicos y/o catiónicos o grupos capacitados para la formación de sales. La mayoría de estos compuestos no solo reaccionan con los grupos NCO libres del residuo sino que se agregan también a sus enlaces carbodiimida. Alcoholes mono- y polivalentes adecuados, aminas y ácidos carboxílicos que, en caso dado pueden llevar ulteriores grupos funcionales (por ejemplo grupos iónicos y/o grupos capacitados para la formación de sal) se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DE-OS 2.550.796 y 2.550.797 como reactivos para poliisocianatos en la obtención insitu de productos de poliadición de poliisocianatos en compuestos poli-hidroxiílicos. Aminas adecuadas para las reacciones de modificación se describen también en la publicación alemana DE-OS 2.714.289, ácidos carboxílicos adecuados en la publicación alemana DE-OS 2.714.293 (en relación con la adición de tales compuestos a grupos carbodiimida). También se pueden agregar fosfitos según la publicación alemana DE-OS 2.714.292 bajo desarrollo de grupos de fosfonoformamida en los enlaces carbodiimida del polvo del residuo de TDI. Naturalmente se pueden desarrollar las reacciones de modificación ya descritas más arriba con compuestos carbonilo en un medio de reacción líquido. Compuestos de carbonilo adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DE-OS 2.639.254.

Como medio de reacción se pueden emplear para las reacciones de modificación acabadas de describir, además del agua, los disolventes orgánicos conocidos con un punto de ebullición preferentemente inferior a 150°C, con especial preferencia inferior a 130°C, que sin embargo, como más arriba se ha mencionado, sean prácticamente no disolventes para el residuo de destilación de TDI pulverizado; es decir, que actúen solamente como medios de suspensión.

Como ejemplos sean mencionados cloruro metilénico, acetona, éter de petróleo, ciclohexanona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, benceno, tolueno y xileno. Efectuada la reacción de modificación se puede retirar el medio de reacción líquido por filtración y secado a continuación o por destilación. En muchos casos ya son suficientes cantidades muy reducidas del medio de reacción líquido (frecuentemente menos de un 10% en peso, referido al polvo del residuo) para garantizar una disolución del agente de modificación o bien su repartición igualada en el polvo del residuo de TDI. Al emplear temperaturas que se encuentran por encima del punto de ebullición del disolvente se trabaja en un recipiente de presión. Según una variante especial del procedimiento de la presente invención se introducen en el residuo de destilación de TDI finamente pulverizado grupos copolimerizables, insaturados. Esto se puede efectuar con ayuda de todas las reacciones de modificación arriba descritas haciendo reaccio-

nar, por ejemplo, el polvo del residuo con un compuesto de carbonilo insaturado (por ejemplo acroleína, crotonaldehído o metilvinilcetona), con un compuesto hidroxílico insaturado (por ejemplo alcohol alílico o hidroxietiléster del ácido acrílico o ácido metacrílico) y/o ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico o ácido fumárico). Tales polvos de residuos así modificados son especialmente adecuados para el empleo simultáneo en reacciones de polimerización radicales.

Las escorias de residuo de TDI muy finamente desmenuzadas, conteniendo NCO o libres de NCO se pueden transformar también, por ejemplo, suspendidas en hidrocarburos clorados, por reacción con trióxido de sulfuro o ácido clorosulfónico con ulterior saponificación en derivados hidrófilos aromáticos ácido polisulfónicos, participando los grupos ácido sulfónico parcialmente en las reacciones de adición a los grupos carbodiimidias existentes.

Con aminas, amoniaco o alcali se forman las correspondientes sales arilsulfónicas. Si previamente se introdujeron en el polvo del residuo mediante las reacciones arriba descritas compuestos con nitrógeno terciario, pueden desarrollar los polvos de residuo de TDI ácido sulfónicos sistemas anfóteros en los cuales se encuentra en la misma molécula tanto una carga positiva como también una carga negativa. En muchos casos se pueden mezclar también polvos

de residuo de TDI aniónicos y catiónicos preparados por separado en una proporción de equivalencia de iones arbitraria y emplear, por ejemplo, como intercambiador de iones.

5 Según la presente invención también es posible mezclar los polvos de residuo de TDI en cualquier momento arbitrario con ácido prúsico polimero pulverulento (así llamados ácidos azulmínicos). Los ácidos azulmínicos muestran asimismo agrupaciones reactivas (especialmente grupos amino) que pueden reaccionar tanto con los grupos que se pueden
10 adicionar del residuo de TDI (por ejemplo los grupos NCO y grupos carbodiimida) como también con los medios de modificación empleados simultáneamente en la elaboración del residuo (por ejemplo, compuestos carbonilo). Procedimientos para la
15 obtención de ácidos azulmínicos así como su estabilización contra la disociación de ácido prúsico se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie (1952), tomo 8, página 261, en Angew. Chem. 72 (1960), páginas 379-384, en las patentes alemanas 662.338 y 949.600 así como en
20 las publicaciones DE-OS 28 06 019 y 28 06 020.

Los residuos de destilación de TDI elaborados según la presente invención se pueden prensar bajo aplicación de presión y calor, en caso dado en moldes, a placas homogéneas o bien cuerpos moldeados o a aquellos con estructura
25 celular, o emplear como material de relleno reactivo para los

materiales sintéticos obtenibles según las más distintas reacciones de poliadición, policondensación y/o polimerización, en una proporción arbitraria, por regla general 2-60, preferentemente 10-50, con especial preferencia 15-40% en peso, referido a la cantidad total de material sintético modificado).

Preferentemente se incorporan los polvos obtenidos según la presente invención en las resinas de aminoplasto o fenoplasto como material de carga donde ben-
tajosamente ya están presentes en la obtención en si conocida de estas resinas a partir de compuestos de carbonilo (especialmente formaldehído) y monómeros de aminoplasto o bien de fenoplasto (preferentemente úrea, melamina y/o fenol) y se incorporan químicamente a través de sus numerosas agrupaciones reactivas en el polímero que se forma. Compuestos de carbonilo o bien monómeros de aminoplasto y fenoplasto adecuados en relación con esto se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DE-OS 2.324.134, 2.639.254 y 2.713.198.

También para la obtención de resinas de epóxido se puede emplear como material de relleno reactivo los residuos de destilación de TDI elaborados según la presente invención.

Los grupos isocianato libres del residuo de TDI finisimamente repartido pueden reaccionar tanto con los grupos hidroxilo siempre existentes en las resinas epóxido

industriales como también a temperaturas más elevadas, preferentemente superiores a 160°C, con los grupos epóxido bajo formación de anillos oxazolidona. Adicionalmente también pueden reaccionar los endurecedores que contienen grupos amino o grupos carboxilo con los grupos carbodiimida existentes en aproximadamente un 17% en peso en la escoria de residuos de TDI.

Preferentemente se mezclan para ello homogéneamente los polvos finisimos de residuo de TDI, con un tamaño de partícula medio de $< 50 \mu\text{m}$, preferentemente inferiores a $10 \mu\text{m}$, en diepóxidos líquidos a temperatura ambiente o temperatura más elevada y el endurecedor, por ejemplo, un compuesto amino, el ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico se hace reaccionar bajo las condiciones de procedimiento en sí conocidas. En muchos casos pueden reaccionar (especialmente como más arriba mencionado a temperaturas de endurecimiento superiores a 100°C) los polvos de residuo de TDI polifuncionales en parte simultáneamente tanto con la resina epóxido como también con el endurecedor durante la poliadición de epóxido, de manera que el material de relleno reactivo queda incorporado por enlaces de valencia principal en la resina de colada endurecida.

Los polvos de residuo de TDI agregados en cantidades de un total hasta aproximadamente un 50% en peso, referido al producto final, elevan la dureza y reducen la

combustibilidad de las resinas preparadas a base de epóxido y reducen además la merma. En piezas de colada grandes se presentan durante el endurecimiento en el interior una elevación de la temperatura más reducida que en las piezas de colada libres de material de relleno.

En casos especiales también es posible una combinación de las resinas de epóxido y los residuos de TDI finisimamente pulverizados con fenol, melamina y/o formaldehído, por ejemplo, para la obtención de medios esmerilantes, tales como muelas de esmeril o muelas de pulir.

Las escorias de residuo de TDI elaboradas según la presente invención se pueden emplear, sin embargo, también simultáneamente como material de relleno reactivo en la obtención de resinas de cianato, por ejemplo, de los compuestos de partida tal y como se describen en la publicación alemana DE-OS 2.260.487.

Especialmente los polvos de residuo de TDI en los que en caso dado se han introducido agrupaciones insaturadas, copolimerizables, se pueden emplear también con ventaja en la obtención en sí conocida de materiales sintéticos por polimerización o copolimerización de monómeros que contengan grupos olefinicamente insaturados. Como tales monómeros sean mencionados, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, butadieno, ácido acrílico, ácido metacrílico, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, así como poliésteres insaturados.

Las reacciones de polimerización se realizan (en presencia de polvos de TDI muy finamente particulados) preferentemente en un medio líquido, por ejemplo, en agua o en un disolvente orgánico.

5 Los polvos de residuo de TDI según la presente invención, muy finamente particulados, en caso dado conteniendo aún grupos NCO libres, se pueden revestir por reacciones de polimerización en forma sencilla (co)polimerizando los compuestos de vinilo monómeros o oligómeros en presencia
10 de escoria de residuo finisimamente desmenuzada, en caso dado en un disolvente inerte con respecto a los grupos isocianato. Según el margen de fusión de los revestimientos del polímero se pueden emplear a temperaturas más elevadas tales polvos de residuo de isocianato ilimitadamente almacenables, en caso dado con ulteriores componentes H-ácidos bajo
15 desarrollo de compuestos de valencia principal, en cualquier momento arbitrario como material de relleno reactivo. Según la cantidad y compatibilidad de los revestimientos de polímero con los polvos de residuo de TDI y los componentes en caso
20 dado aún mezclados adicionalmente se pueden llevar tales combinaciones (por lo pronto presentes en forma de polvos finamente particulados) bajo presión, en caso dado en presencia de agentes de propulsión, por encima del punto de plastificación del polímero a la forma deseada. Al emplear polímeros
25 lineales es posible la conformación hasta con ayuda de

máquinas de colada por inyección.

Los polvos de residuo de TDI finamente particulados, en caso dado modificados, se emplean en estos casos en una cantidad de un 5 hasta 80% en peso, preferentemente
5 20 hasta 60% en peso, referido al peso total de la mezcla.

Los polvos de residuo de TDI modificados como arriba descrito por reacción con glicoles, almacenables durante un tiempo arbitrariamente largo, se pueden sorprendentemente prensar bajo aplicación de presión y temperatura a cuerpos conformados. Con preferencia se emplearán tempe-
10 raturas de prensado de 150-230°C, preferentemente 170-200°C, ajustándose una presión específica entre 5-100, preferentemente 10-40 bar/cm². El peso a granel del polvo de residuo de TDI modificado con glicoles se encuentra, según el tamaño
15 de partícula, entre 430-800 g/l de manera que según la graduación del peso específico se forman piezas prensadas sorprendentemente homogéneas con 1,2 - 1,3 g/cm³ o aquellas con estructura celular (0,7 - 1,2 g/cm³) sin empleo de agente propulsor.

20 Como los polvos de residuo de TDI modificados solo con agua también en forma muy finamente particulada bajo las condiciones de presión indicadas no son termoplásticamente conformables, sino solo tabletables, es decir, que se comportan como un duromero, se ha de suponer que bajo
25 las condiciones de presión los polvos de residuo modificados,

fuertemente reticulados, preferentemente con glicoles de bajo peso molecular, reaccionan como minimo parcialmente bajo lineación. Las piezas prensadas desmenuzadas se pueden volver a prensar repetidas veces bajo las mismas condiciones a pesar de que su punto de plastificación o de fusión sin presión en la mayoría de los casos se encuentra muy por encima de los 250-270°C. Debido a esta propiedad es posible extraer las piezas prensadas a las temperaturas de presión empleadas sin enfriamiento alguno y sin deformación fuera de la prensa. Al emplear residuos de TDI modificados con cantidades mayores de glicoles, pulverizados en forma especialmente fina, se pueden recubrir también piezas metálicas a temperaturas extremadamente altas, preferentemente superiores a 250°C, por sinterización en fusión en lecho arenolado de una capa protectora de residuos de TDI modificados, que bajo los efectos del fuego actua como una laca inchable inhibidora de la combustión.

El empleo de los polvos de residuo modificados como masas de prensado o bien masas de sinterización es asimismo objeto de la presente invención.

Los residuos de destilación de TDI elaborados según la presente invención tienen gran importancia también como material de relleno reactivo y aglutinante simultáneo para la fabricación de placas o piezas conformadas en prensas calientes por aglutinación con fibras lignocelulósicas, viru-

tas o capas. Como aglutinante adicional sirven aqui preferentemente los productos de condensación conocidos del formaldehído con úrea, melamina o fenol, especialmente en forma de sus soluciones o dispersiones acuosas. Por las publicaciones alemanas DE-OS 1.669.759 y DE-AS 1.653.169 ya se conoce el emplear junto o en lugar de tales aglutinantes en la fabricación de materiales prensados a base de materias primas vegetales lignocelulósicas, también los poliisocianatos.

Se ha descubierto ahora que las escorias de residuo de TDI modificadas según la presente invención son especialmente adecuadas como aglutinantes (en caso dado adicional). Para ello se emplean en una cantidad de como mínimo un 2, preferentemente un 2 - 90, con especial preferencia un 10-60 % en peso, referido al peso total del cuerpo conformado.

Materias primas lignocelulósicas adecuadas, que se pueden ligar de esta manera, son, por ejemplo, madera, corteza, corcho, bagaza, paja, lino, bambú, cáscaras de cacahuete, hierba de alfalfa, cáscaras de arroz, fibras de sisal y de coco. El material se puede presentar aquí en forma de granulados, virutas, fibras o polvo y presentar un contenido en agua de un 0 hasta 35% en peso, preferentemente de un 5 hasta 25% en peso. Se mezcla en caso dado con formaldehído o una resina de formaldehído en una cantidad de un 1 hasta 50, preferentemente un 5 hasta 20% en peso, (calcu-

lado como sólido, referido al peso total del cuerpo conformado) así como la cantidad arriba indicada de polvo de residuo de TDI y, por lo general bajo los efectos de presión y calor, se prensa a placas o cuerpos conformados.

5 En igual forma se pueden también fabricar placas de varias capas o piezas v conformadas de contrachapado papel o tejido. De esta manera se pueden fabricar asimismo placas o piezas conformadas de varias capas de láminas y placas centrales de tiras, barras o barritas, así llamadas
10 placas de carpintero, tratándo las láminas como arriba descrito con los polvos de residuo de TDI y en caso dado con aglutinantes convencionales y a continuación prensar con las capas centrales, por regla general a temperatura más elevada y presión más elevada. Preferentemente se mantienen
15 aquí temperaturas de 100 hasta 250°C, con especial preferencia 130 hasta 200°C. La presión inicial se encuentra preferentemente entre 5 y 150 bar; en el transcurso del proceso de prensado cae entonces la presión en la mayoría de los
20 casos hacia 0. Naturalmente también se pueden emplear simultáneamente los medios protectores orgánicos o inorgánicos conocidos contra el ataque por hongos, insectos o fuego en una cantidad de aproximadamente 0,05 hasta 30% en peso, preferentemente 0,5 hasta 20% en peso.

Objeto de la invención es, por lo tanto, también
25 un procedimiento para la fabricación de placas y piezas confor-

5 madas por prensado en caliente de materias primas lignocelulósicas con un aglutinante, que se caracteriza porque como aglutinante se emplea (en caso dado adicionalmente) como mínimo un 2% en peso, referido al peso total del cuerpo conformado, de las escorias de residuo de TDI modificadas según la presente invención.

 Las escorias de residuo elaboradas según la presente invención se pueden mezclar también en general con lacas y recubrimientos de las más distintas clases como
10 material de relleno reactivo (aproximadamente un 2 hasta 70% en peso, preferentemente un 5 hasta 40% en peso, referido al contenido de sólidos total). Ejemplos de esto son los recubrimientos para techos o pisos, masas para el relleno de grietas o de aplicación a espátula de la clase en sí conocida, en caso dado empleando simultáneamente masas de pitumeno
15 o bien de alquitrán. Una ulterior posibilidad de empleo consiste en la modificación de materiales sintéticos termoplásticos. Los polvos residuales se mezclan aquí con los termoplastos en una cantidad de un 3 hasta 200% en peso, preferentemente un 10 hasta 100% en peso, referido al termoplasto,
20 mediante técnicas en sí conocidas (por ejemplo por coextrusión). De esta manera se puede, por ejemplo, elevar considerablemente la dureza de los termoplastos blandos tales como PVC blando; pero también es posible agregar polvo
25 de residuo a polímeros duros que contengan plastificante,

tales como PVC duro, y de esta manera ahorrar una parte del costoso polímero duro.

5 También es posible mezclar los polvos de residuo de TDI (preferentemente químicamente modificados) con espumas de material sintético desmenuzadas, especialmente con residuos de espumas de poliuretano, y, en caso dado, prensar bajo presión utilizando simultáneamente aglutinantes usuales a temperaturas superiores a 100°C, preferentemente superiores a 160°C. Según la termoplasticidad y condiciones
10 de prensado se obtienen productos homogéneos o celulares con buenas propiedades.

Los materiales de esta clase pueden servir, por ejemplo, para la fabricación de elementos de construcción o muebles.

15 En todas las finalidades de empleo mencionadas se pueden emplear los polvos de residuo de TDI según la presente invención también en proporciones cuantitativas arbitrarias, por ejemplo, 90:10 hasta 10:90, con ácidos azulmínicos en forma pulverizada.

20 Los ejemplos a continuación sirven para explicar la presente invención; sino se indica otra cosa se entenderán las indicaciones cuantitativas como partes en peso o bien porcientos en peso.

PARTE EXPERIMENTALTABLA 1.-

5 Caracterización de los residuos de TDI empleados en los ejemplos de la patente que se obtienen forzosamente en la producción de toluilendiisocianatos monómeros como residuos de destilación insolubles en disolventes inertes.

1	Clase del residuo de TDI 2	Contenido de NCO % 3	Clase de máquina desmenuzadora		Comienzo de la desmenuzación °C 6	Tamaño de partícula / μ m 7
			4	5		
I	80 D	7,2	-	HM + KZM	280	130
II	80 D	4,7	HM		295	400
III	80 D	8,4	HM+LSM		275	20
IV	80 D	9,9	HM+LSM		270	4
V	80	13,9	SG+TM		265	150
VI	65 D	6,8	-	HM+TZM	270	85
VII	65 D	11,6	HM+TM		255	110

Explicaciones para la TABLA 1.-

10 Columna 1: Número (en números romanos) del residuo de destilación de TDI empleados en los ejemplos de la patente.

Columna 2: Clase del residuo del TDI.

80 ó bien 65 = proporción de isómeros de las mezclas de diisocianato monómeros aisladas destilati-

vamente del producto en bruto (2,4-TDI:2,6-TDI= 80:20 ó bien 65:35).

5 D = desnaturalización después de aislar el TDI monómero por introducción del residuo de la cuchara de TDI extremadamente viscoso, alquitranoso, con un calor de 150 hasta 200°C en depósitos provistos de agitadores llenados de agua bajo desarrollo de una escoria de residuos de TDI de gránulo muy pastoso, desarrollo de CO₂ y formación de politrea (véase 10 más abajo).

Columna 3: Contenido de NCO en % en peso, referido al residuo de TDI, (sólidos).

La determinación de NCO se efectúa directamente después de la desmenuzación a 50°C en acetona con 15 una muestra en caso dado molturada adicionalmente a menos de 60 µm.

Columnas 4 y 5: Clase de las máquinas de desmenuzación previa y fina empleadas.

Columna 4: Desmenuzación en seco.

20 HM = molino de martillos,
LSM = molino de chorro de aire,
SG = granulador cortador,
TM = turbomolino,

Columna 5: Desmenuzación en húmedo

25 KZM = molino de anillo dentado coloide,
TZM = molino de anillo dentado trigonal.

evacua el agua hasta que por humectación el contenido en agua aún adherido sea inferior a un 10% en peso, ventajosamente para una desmenuzación a continuación en un molino de martillos inferior a un 5% en peso.

5

Para determinar el contenido de isocianato incluido se ha de desmenuzar una muestra como mínimo a menos de 60 μ m y calentar en acetona a 50°C. Comparativamente halla a temperatura ambiente solo aproximadamente la mitad de los grupos NCO libres. Con escoria de residuo de TDI de gránulo basto solamente se recoge una gracción de los mismos. Según el tamaño del gránulo disminuye el contenido en NCO de la escoria de residuos desnaturalizada, humectada con agua, a temperatura ambiente en el transcurso de días (< 500 μ m) hasta semanas (> 2 - 3 mm). La disminución del contenido en grupos isocianato libres se evita secando la escoria de residuos de TDI desnaturalizada, previamente desmenuzada a una granulometría de 3 mm, a temperaturas inferiores a 50°C en un armario con aire en circulación hasta que el contenido en agua halla bajado convenientemente a menos 0,2% en peso y almacenando bajo exclusión de aire.

10

15

20

Ejemplos 1 - 4.-

Reacciones de poliadición en fase gaseosa.

EJEMPLO 1.-

El residuo de TDI I desmenuzado al 30% en agua hasta una granulometría de 200 μ m se prensa en un filtro de

25

succión, se esparce en chapas de esmalte en capas de aproximadamente 2 cm y se seca en un armario con aire a circulación a 130 - 145°C durante unas tres horas hasta que los grupos isocianato libres existentes antes del termotratamiento en un 7,2% en peso, cuantitativamente hallan reaccionado principalmente con el vapor de agua bajo formación adicional de poliúrea.

El polvo seco, fluido, tiene un peso a granel de 560 g/l. A más de 310°C se presenta lentamente descomposición bajo coloreamiento marrón oscuro sin fundir.

EJEMPLOS 2 y 3.-

En un aparato de caldera provisto de agitador de paletas se gasifican los residuos de TDI II desmenuzados, secos, caracterizados en la tabla 1, para el ejemplo 2, ó bien VI para el ejemplo 3, desde abajo mediante introducción de amoníaco. En reacción exotérmica se alcanza en dependencia del contenido de NCO y de la granulometría 40-60°C; el contenido en isocianato libre baja hacia 0 después de agregar la cantidad aproximadamente equivalente de amoníaco.

Los productos de adición no fundibles, fuertemente aclarados modificados con grupos finales úrea libres, son adecuados como componentes de reacción altamente estables a la temperatura para reacciones de condensación con compuestos carbonilo, especialmente formaldehído, en caso dado empleando simultáneamente úrea, (úreas) o fenol (fenoles). Los pesos a granel ascienden (ejemplo 2) a 650 g/l y (ejemplo 3) a 510 g/l.

Reacción de adición de isociador de isocianato en fase gaseosa.

EJEMPLO 4.-

Una mezcla de:

- 5 100,0 partes en peso de residuo de TDO IV, desmenuzados,
seco, con un tamaño de partícula $< 10 \mu\text{m}$ y
28,6 partes en peso de ϵ -caprolactama,
se calienta durante 90 minutos a $120 - 140^\circ\text{C}$ hasta que el
contenido en NCO halla bajado a 0. El polvo de partícula
10 fina, aclarado, tiene un peso a granel de 365 g/l.

EJEMPLOS 5-6.-

Reacciones de poliadición con reducidos aditivos de disolventes inertes.

EJEMPLO 5.-

- 15 100 partes en peso de residuos de TDI III y una solución de
10 partes en peso de acetona y
12 partes en peso de etanolamina,
se mezclan íntimamente y se mantienen en un recipiente de
reacción durante una hora a 55°C y finalmente se evapora la
20 acetona. Se forma cuantitativamente un residuo de TDI muy
finamente pulverizado, libre de NCO, modificado con grupos
finales hidroxietilúrea.

EJEMPLO 6.-

- 25 100 partes en peso de residuo de TDI III se mezclan con 6
partes en peso de úrea en 12 partes en peso de acetato de etilo

lito catiónico insoluble en agua que, contrario al producto de partida fuertemente hidrófobo se humecta fácilmente con agua y por lo tanto se puede suspender en agua sin que quede nada sobrenadando.

5

Variaciones análogas al ejemplo 7 a.-

En lugar de sulfato simetilico se puede emplear para la cuaternización 1,2-dicloropropano, 1,4-diclorobuteno, un ácido mineral o ácido fosfórico, donde, sin embargo, el grado de cuaternización no es tan alto.

10

EJEMPLO 8.-

100 partes en peso de residuo de TDI IV con un tamaño de partículas de $<10 \mu\text{m}$,

150 partes en peso de tolueno y

11 partes en peso de alcohol alílico

15

se calientan bajo agitación análogo al ejemplo 7 a la temperatura de ebullición del medio de suspensión hasta que el alcohol insaturado esté añadido a los grupos isocianato libres, o que exige unas 3 - 4 horas.

20

Después de enfriar la suspensión libre de NCO se puede, en caso dado, separar por succión y secar el residuo de TDI muy finamente particulado, modificado, véase el ejemplo 16, y efectuar en una ulterior etapa de reacción, sin aislamiento, una copolimerización.

EJEMPLO 9.-

25

100 partes en peso de residuo de TDI IV con un tamaño de partícula de $<10 \mu\text{m}$ se suspenden en 158 partes en peso de

5 acetona y a unos 50°C se agregan lentamente 22 partes en peso de un diaminsulfonato de la fórmula $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na$, que se ha disuelto en 28 partes en peso de agua. Se deja hervir aún durante aproximadamente una hora bajo reflujo hasta que ya no se puedan demostrar más grupos NCO libres.

El residuo de TDI aniónico, modificado con los grupos sulfonato incorporados, es adecuado como agente auxiliar de dispersión para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano.

10

EJEMPLO 10.-

100 partes en peso de residuo de TDI IV (tamaño de partícula < 10 μm) y

100 partes en peso de ácido azulínico (tamaño de partículas < 10 μm, según Th. Völker, Ang. Chem. 72 (1960) obtenido de ácido prúsico se suspenden en

15

300 partes en peso de acetona y se mantiene bajo el calor de ebullición durante unas 3 horas hasta que los grupos isocianato hallan reaccionado totalmente con los grupos amino del ácido prúsico polímero. El producto de poliadición muy finamente pulverulento, aislado libre de NCO, tiene un contenido en nitrógeno orgánico de un 32% en peso.

20

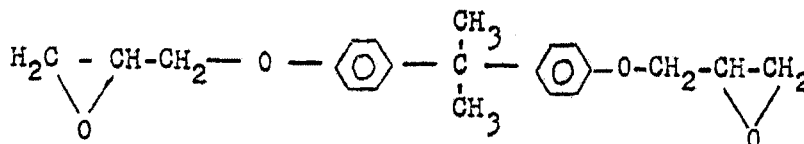
EJEMPLO 11.-

100 partes en peso de residuos de TDI VII,

200 partes en peso de tolueno y

25

90 partes en peso de diepóxido de fórmula



se mantienen en un aparato provisto de agitador durante unas 2,5 horas a unos 110°C hasta que los grupos isocianato hayan reaccionado cuantitativamente. Después de enfriar se aísla el producto de poliadición finamente pulverulento por filtración y secado bajo presión más reducida.

5

EJEMPLO 12 (Empleo como material de carga).

100 partes en peso de residuo de TDI VII y

150 partes en peso de diepóxido como en el ejemplo 11, que

10

se ha dividido con

50 partes en peso de acetona

se mezclan íntimamente a temperatura ambiente y el diluyente se extrae bajo vacío a menos de 50°C.

15

La mezcla que queda se calienta en un molde de acero durante 15 minutos a unos 150°C y 20 bar. La pieza prensada conteniendo anillos de oxazolidona se desmoldea después de enfriar.

Reacción de adición de disociador de isocianato en suspensión acetónica.

20

EJEMPLO 13.-

100 partes en peso de residuo de TDI IV con un tamaño de partícula de <10 μm, suspendido en

150 partes en peso de acetona, se mezclan con un aparato

provisto de agitador con
25 partes en peso de bisulfito sódico disuelto en
37 partes en peso de agua y se calienta durante unas 3 horas
hasta hervir.

5 De la suspensión libre de NCO se obtiene des-
pués de retirar el medio de suspensión un residuo de TDI
arbitrariamente estable al almacenamiento, modificado, del
que a temperaturas superiores a 120°C se puede volver a di-
sociar el bisulfito bajo recuperación de los grupos isocianato
10 libres.

EJEMPLOS 14 + 15.-

Reacciones de residuos de TDI iniciadas catali-
ticamente.

EJEMPLO 14.-

15 100 partes en peso de residuo de TDI V (R 80) con un tamaño
de partícula de 300 μ m se suspenden en
150 partes en peso de tolueno anhidro y se agrega una parte
en peso de óxido fosfolínico.

20 En el transcurso de unas 3 - 4 horas baja a
temperatura de reflujo bajo disociación de CO₂ el contenido
en grupos NCO libres a 0.

El residuo de TDI de partícula fina aislado
tiene un contenido en grupos carbodiimida de aproximadamente
un 20% en peso.

EJEMPLO 15.-

Se procede como descrito en el ejemplo 14 pero en lugar del óxido fosfolínico se emplean en total 3 partes en peso de tributilfosfina mediante adición en 3 porciones en períodos de cada vez una hora.

5

El residuo de TDI modificado con grupos uretdiona libera grupos isocianato a temperaturas superiores a 180°C, en presencia de grupos amino ya a temperaturas superiores a 100°C.

10

EJEMPLOS 16 + 17.-

Reacciones de polimerización con residuos de TDI.

EJEMPLO 16.-

En la suspensión libre de NCO del residuo de TDI conteniendo grupos finales aliluretano, obtenida según el ejemplo 8, se agregan a 60 - 90°C alternativamente en porciones en total 4 partes en peso de dinitrilo de ácido azodiisobutírico y 45 partes en peso de acrilonitrilo monómero y la temperatura se eleva según progresa la polimerización lentamente hasta unos 110°C. La suspensión libre de monómeros se separa por succión después de enfriar, la torta de filtración se lava con poca acetona y se seca.

15

20

El producto de reacción finamente particulado, muy aclarado, tiene un peso a granel de 450 g/l y es especialmente bien adecuado como material de relleno orgánico homogenizable.

25

EJEMPLO 17.-

- 100 partes en peso de residuo de TDI IV, tamaño de partículas de $< 10 \mu\text{m}$ se suspenden en
- 370 partes en peso de tolueno y se agregan 40 parte
- 5 40 partes en peso de un poliéster insaturado con 1,4% en peso de grupos finales hidroxilo (índice de acidez 1,4) de ácido adipico, ácido fumárico y 1,4-butandiol (proporción molar 13:13:29)
- 79 partes en peso de acrilonitrilo,
- 10 30 partes en peso de estireno y en total
- 3 partes en peso de dinitrilo de ácido azodiisobutirico.

- Primeramente se poliadicionan los grupos hidroxilo del poliéster con los grupos isocianato libres del residuo de TDI a 110°C y directamente a continuación, cuando ya no se pueden demostrar más grupos NCO libres, se polimeriza análogo al ejemplo 16. El producto de reacción de partícula fina, libre de disolvente, se puede introducir en cualquier momento arbitrario, estable a la sedimentación, en poliéteres o poliésteres que contengan grupos hidroxilo y
- 15 emplear como material de relleno orgánico activo.
- 20

EJEMPLOS 18 y 19.-

Reacciones de adición de isocianato durante la molturación en húmedo.

EJEMPLO 18.-

- 25 Una escoria de residuo de TDI (65 D) se suspende

inmediatamente después de la desmenuzación previa en un molino de martillos (granulometría media unos 0,8 mm; contenido en NCO: 13,4% en peso) al 30% en agua a temperatura ambiente y se mezcla con 15 partes en peso de una solución acuosa al 25% de amoníaco por cada 100 partes en peso de sólido del residuo de TDI.

La desmenuzación fina en húmedo del residuo de TDI se efectúa con ayuda de un molino de anillo dentado triangular hasta un tamaño de partícula de $< 160 \mu\text{m}$ en esta fase diluida, acuoso-amoniacoal, subiendo la temperatura durante el proceso de molturación a unos 70°C .

Después de como mínimo 3 horas, o en cualquier otro momento ulterior, se pasa la suspensión acuosa a través de un filtro de presión y la torta de filtración de gránulo fino, lavada a aproximadamente un 65%, se aísla. El residuo T 65 conteniendo los grupos finales área libres tiene un contenido en NCO inferior a un 0,2% en peso y es especialmente adecuado para reacciones de condensación con compuestos carbonilo o condensaciones mixtas con compuestos carbonilo y formadores de amino- o fenoplastos.

EJEMPLO 19.-

100 partes en peso de escoria de TDI previamente desmenuzada, tamaño de partícula medio $800 \mu\text{m}$, del ejemplo 18, se suspenden con 20 partes en peso de una solución acuosa al 30% de etilendiamina en

agua con un contenido en sólidos de aproximadamente un 30% en peso y se bombea, como en el ejemplo 18, en forma continua a través de un molino de anillo dentado trigonal. El residuo de TDI libre de NCO conteniendo adicionalmente grupos poliúrea se libera del agua por filtrado a presión y secado a 100°C en el armario de aire a circulación.

El peso a granel asciende a 535 g/l.

EJEMPLO 20.-

100 partes en peso de una escoria de TDI previamente desmenuzada con un molino de martillos a un gránulo de 1mm, análogo al residuo I, con aún un 9,8 % en grupos isocianato libres se suspenden al 35% en agua con 10 partes en peso de solución acuosa al 25% de amoniacó y con ayuda de un molino de anillo dentado coloidal se desmenuza a una granulometría inferior a 160 μ m análogo al ejemplo 19 y a continuación se condensa en una caldera provista de agitador con un 12% en peso de solución de formalina (con 30% de CH₂O) con ácido fosfórico a un pH de 3 a 60-80°C durante 3 horas. Después de enfriar se separa por succión en un filtro de presión, se lava una vez con agua de amoniacó al 0,5% y 2 veces con agua libre de iones y en cada caso se exprime.

El residuo de TDI libre de NCO, modificado con grupos polimetilénúrea se puede emplear para la termoestabilización de materiales sintéticos.

EJEMPLOS 21 hasta 26.-

Desmenuzación y reacciones en un reactor mezclador.

Instrucciones de trabajo generales

5 En un depósito cilíndrico horizontal con elementos mezcladores similares a rejas de arado con un cabezal de cuchilla de varias etapas se pone en movimiento tridimensional el residuo de TDI previamente desmenuzado a menos de 3 mm en una corriente de nitrógeno débil en un movimiento
10 intenso y se calienta a 90-100°C. Una ulterior desmenuzación se efectúa tanto con ayuda del cabezal de cuchillas de rápida rotación como también por el rebote entre sí de las partículas de residuo muy duras o por el rebote contra la pared del tambor. Durante esta desmenuzación fina se dosifican a
15 través de una tobera las cantidades indicadas en la tabla de los glicoles empleados bajo presión de manera que se presente una pulverización en ángulo inclinado con respecto a las cuchillas en el material de mezcla arremolinado. A una temperatura de reacción de unos 100°C reacciona la mayor parte
20 del contenido de isocianato residual en caso dado aún existente en el polvo de residuo de TDI, según el tamaño de partícula en el transcurso de unos 30 minutos hasta 2 horas, reaccionando una cantidad de equivalencia correspondiente
25 del glicol empleado bajo desarrollo de grupos uretano y compuestos poliuretano en caso dado conteniendo grupos finales

hidroxilo. El exceso de glicol se reparte bajo las condiciones descritas con una superficie extremadamente grande e igualada en capas muy delgadas sobre la superficie del polvo del residuo de TDI. En caso de que aún estén presentes reducidas cantidades de humedad residual al emplear residuos de TDI desnaturalizados con agua pueden penetrar los glicoles fuertemente hidrófilos parcialmente en las partículas frecuentemente finamente porosas. De esta manera se logra obtener unos polvos de buena fluidez, de partícula muy fina y que no forman polvo, que en el caso de partículas muy finas recogen glicoles líquidos a temperatura ambiente hasta un 25 ó hasta un 35% en peso, y sin embargo tienen un aspecto seco.

Recetas y condiciones de prensado para los ejemplos 21-25.

15

TABLA 2

Ejem- plo	Residuo de TDI (partes)	DG (partes)	EG (partes)	EGR (partes)	PFG (partes)	Condiciones de prensado		
						°C	kp/m ²	mir/mr
21	85 II	10	5	-	-	220	40	0,2
22	88 II	-	-	12	-	185	50	0,2
23	83 III	17	-	-	-	180	50	0,2
24	80 VII	20	-	-	-	170	30	0,2
25	85 VII	10	-	-	5	170	10	0,2

DG= dietilenglicol

EG= etilenglicol

EGR= residuo de EG (residuo en el pie de la columna de mono-

hasta pentaetilenglicol),

PPG= polipropilenglicol (peso molecular 600).

Receta ejemplo 26:

5 Una muestra de gránulos de la desmenución
basta de residuo de TDI II con una proporción en gránulos
bastos de un 45% de una granulometría entre 0,5 - 3 mm se
hace reaccionar en una proporción en peso de 90:10 con die-
tilenglicol en el reactor mezclador y desmenuzador y des-
10 pués de enfriar o bien se sigue desmenuzando en el transcurso
de 1 - 2 horas en el mezclador o bien se moltura con ayuda
de un molino de corriente de aire a un tamaño de partícula
inferior a 0,5 - 1mm.

Una desmenuzación ulterior no es necesaria
con los residuos de TDI modificados con glicoles según los
15 ejemplos 21 - 25, ya que bajo las condiciones de ensayo
indicadas no se presenta ninguna aglomeración de los residuos
de TDI empleados finamente particulados.

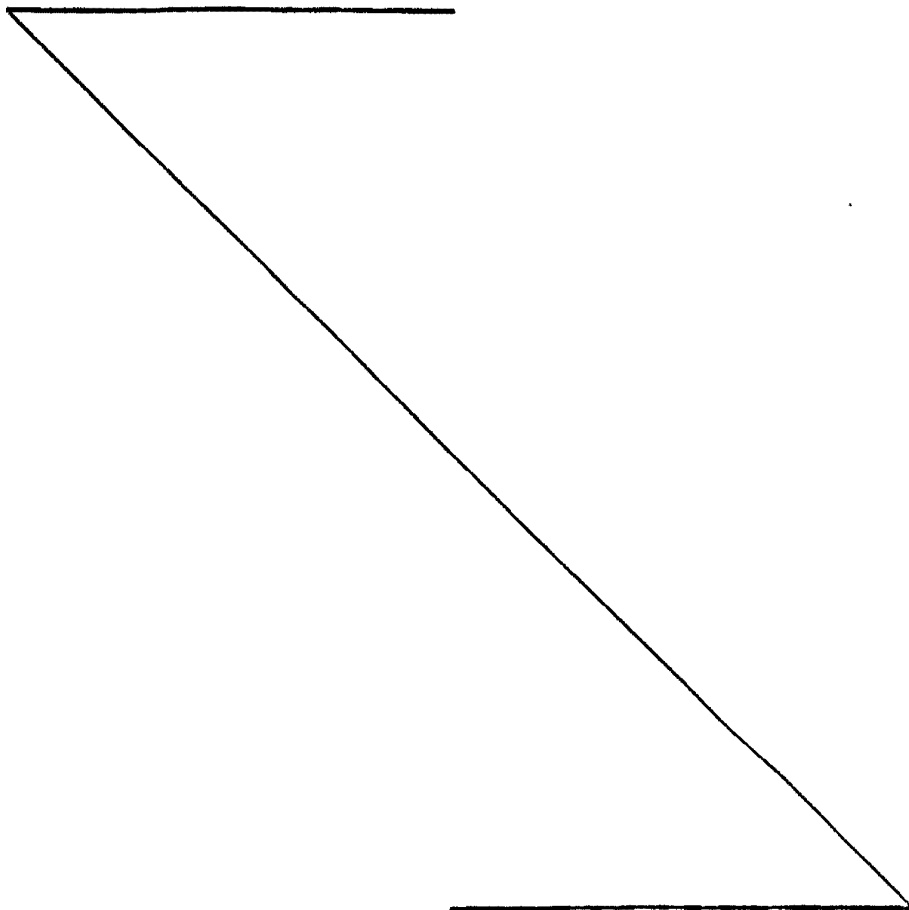
Elaboración a placas de prensado:

20 Los polvos de residuo de TDI modificados con
glicoles de bajo peso molecular, obtenidos según los ejemplos
21 - 26, se pueden prensar bajo una presión específica de
10 - 50 bar y temperaturas de 170 - 220°C, a placas que
muestran durezas a la presión de bola de 9-16 kp/mm² y una
alta resistencia al impacto. Es de destacar el efecto inhi-
25 bidor de la combustión. Placas de 2 - 5 mm de espesor se pueden

calentar hasta estar incandescentes con ayuda de un soplete de oxigeno bajo aumento espumado superficial del volumen. Terminada la aplicación de la llama se presenta inmediatamente autoextinción.

5

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



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la elaboración de residuos de destilación de toluilendiisocianato a productos de partida que se pueden volver a utilizar para la fabricación de materiales sintéticos, caracterizado porque un residuo de destilación esencialmente libre de monómeros, reticulado, insoluble en disolventes orgánicos inertes, no fundible sin descomposición, tal y como se obtiene en la eliminación destilativa de toluilendiisocianatos monómeros del producto de fosgenación en bruto de toluilendiaminas, que en caso dado después de introducir en agua se obtiene como escoria, se moltura a una granulometría media inferior a 800 μm y, en caso dado, simultáneamente y/o a continuación, se modifica químicamente por reacción con compuestos reactivos con respecto a los grupos funcionales del residuo de destilación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la escoria se moltura a una granulometría media inferior a 100 μm .

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la escoria se moltura a una granulometría media inferior a 10 μm .

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 3, caracterizado porque la escoria se moltura en húmedo.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la escoria se modifica durante el proceso de molturación y/o a continuación por reacción con agua y/o compuestos que contengan amoniaco y/o grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo y/o compuestos amino funcionales, en fase gaseosa o en fase líquida.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 5, caracterizado porque la escoria se modifica durante el proceso de molturación y/o a continuación con compuestos carbonilo en fase gaseosa o en fase líquida.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque por la reacción de modificación se introducen grupos insaturados en la escoria de residuo pulverizada y la escoria de residuo pulverizada modificada con grupos insaturados en caso dado se reviste en una ulterior etapa de reacción, por polimerización iniciada radicalmente, de compuestos que llevan enlaces dobles olefinicos.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 hasta 4, caracterizado porque los grupos isocianato libres

aún existentes en la escoria finamente molturada se someten a una reacción de dimerización o de trimerización catalíticamente iniciada.

5 9.- Procedimiento para la elaboración de residuos de destilación de toluilendiisocianato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 51 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 OCT. 1976

10

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
en su Firma de J. Suarez Diaz

