



(11) **EP 2 772 528 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
03.09.2014 Patentblatt 2014/36

(51) Int Cl.:
C11D 7/06 (2006.01) **C11D 7/26** (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01) **C11D 7/50** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01) **B08B 3/08** (2006.01)
B08B 9/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13157115.0**

(22) Anmeldetag: **28.02.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

- **Mattheis, Daniel**
47798 Krefeld (DE)
- **Otto, Andreas**
53518 Adenau (DE)
- **Brahm, Martin**
51519 Odenthal (DE)
- **Avtomonov, Evgeny**
201702 Shanghai (CN)

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Meiers, Robert**
50823 Köln (DE)

(74) Vertreter: **BIP Patents**
c/o Bayer Intellectual Property GmbH
Creative Campus Monheim
Alfred-Nobel-Straße 10
40789 Monheim (DE)

(54) **Verfahren zur Entfernung eines isocyanat-basierten Rückstands**

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung eines Isocyanatbasierten Rückstands von einem Substrat, bei dem der Rückstand

mit einem Gemisch umfassend ein Polyol, eine anorganische Base und ein Amin von dem Substrat gelöst wird.

EP 2 772 528 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung eines Isocyanat-basierten Rückstands von einem Substrat.

[0002] Insbesondere bei der Herstellung von Isocyanaten, Isocyanat-haltigen Prepolymeren, Polyurethanen oder Polyharnstoffen kann es zur Bildung von Ablagerungen in Produktionsanlagen kommen. So bilden sich häufig feste oligomere und / oder polymere Rückstände basierend auf Isocyanaten, die an Wandungen von Reaktionsgefäßen und Rohrleitungen anhaften. Diese Rückstände müssen regelmäßig entfernt werden, um eine Beeinträchtigung der Qualität und der Sicherheit während der weiteren Produktion zu verhindern.

[0003] Grundsätzlich können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden, um Isocyanat-basierte Rückstände von einem Substrat zu entfernen. Einerseits ist ein mechanisches Abtragen möglich. Dabei kann beispielsweise Wasser oder ein Wasser-Pulver-Gemisch verwendet werden, um den Rückstand abrasiv von dem Substrat zu lösen. Hierbei ist jedoch nachteilig, dass derartige Verfahren sehr aufwendig sind, wenn eine vollständige Reinigung erfolgen soll und zusätzlich eine Beschädigung des Substrats nicht ganz verhindert werden kann. Alternativ können Lösungsmittel eingesetzt werden, die die Rückstände entweder physikalisch oder chemisch auflösen. Unter physikalischem Lösen versteht man dabei einen Vorgang, bei dem der Rückstand vom Substrat abgelöst und zumindest teilweise in Lösung gebracht wird, ohne dass es im Rückstand selbst zu chemischen Reaktionen mit dem Lösungsmittel kommt. D.h. in diesem Fall werden keine chemischen Bindungen geknüpft oder gebrochen. Beim chemischen Lösen werden hingegen reaktive Lösungsmittel verwendet, die dazu in der Lage sind, mit dem Rückstand zu reagieren. Dabei werden im Rückstand chemische Bindungen gebrochen, so dass aus den oligomeren bzw. polymeren Strukturen kleinere Moleküle entstehen, die dann wiederum physikalisch in Lösung gehen.

[0004] Beim Einsatz von physikalisch oder chemisch wirkenden Lösungsmitteln zur Reinigung von Produktionsanlagen sind verschiedene Aspekte zu beachten: Ein wesentlicher Punkt ist die Reinigungswirkung als solches, d.h. die Frage, in welcher Zeit ein Rückstand bei definierten Bedingungen vollständig von einem Substrat abgelöst werden kann. Ebenfalls wichtig ist aber auch, ob das verwendete Lösungsmittel mit Hinblick auf Arbeitssicherheit und -hygiene bedenklich oder unbedenklich ist. So sollte nach Möglichkeit auf gesundheitlich bedenkliche Lösungsmittel verzichtet werden. Ebenso wenig ist der Einsatz von Stoffen erwünscht, die leicht entzündlich sind oder in weiten Grenzen mit Luft explosive Gemische bilden. Von Bedeutung ist auch, dass die Lösungsmittel die Produktionsanlagen nicht beschädigen, zurück bleibende Reste die weitere Produktion nicht stören und eventuell ins Produkt gelangende Reste dessen Qualität nicht stören. Schließlich ist auf Grund der benötigten großen Volumina auch relevant, ob das Lösungsmittel großtechnisch herstellbar, zu einem niedrigen Preis verfügbar und nach einer Aufreinigung mehrfach verwendbar ist.

[0005] Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass der ausschließliche Einsatz von physikalisch wirkenden Lösungsmitteln mit Hinblick auf die Reinigungswirkung zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da so die Rückstände nicht in ausreichendem Maße in einer wirtschaftlich vertretbaren Zeit entfernt werden können. Daher kommen heute in den meisten Fällen chemische Lösungsmittel zum Einsatz.

[0006] Im Stand der Technik sind verschiedene Lösungsmittel-Gemische beschrieben worden, mit denen polymere Rückstände von Substraten entfernt werden können. So ist beispielsweise in der JP 04-154900 ein Verfahren offenbart, bei dem feste Acrylnitril basierte Copolymerrückstände von einer Reaktorwand mit Gemischen aus einem apolaren Lösungsmittel (N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid), einem Hydroxyamin (Monoethanolamin, Monoisopropanolamin) oder einem Diol (Ethylenglykol) und Natriumhydroxid abgelöst werden. Die Entfernung eines Isocyanat-basierten Rückstands von einem Substrat ist in diesem Dokument nicht beschrieben. Darüber hinaus werden hier mit N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid jeweils Substanzen eingesetzt, die gesundheitlich bedenklich sind. So kann der Kontakt mit N,N-Dimethylformamid, zur Leberschädigung führen. Darüber hinaus ist es als CMR Stoff eingestuft. Konzentriertes Dimethylsulfoxid besitzt wiederum zytotoxische Eigenschaften und kann zusätzlich kaum destillativ aufgearbeitet werden, da es sich bei seinem Normalsiedepunkt von 189 °C thermisch zu zersetzen beginnt, was sogar explosionsartig erfolgen kann.

[0007] Aus der US 5,782,989 ist wiederum ein Verfahren bekannt, mit dessen Hilfe Rückstände eines Vinyl Polymers von einem Substrat entfernt werden können. Dabei kommt ein Gemisch zum Einsatz, dass im Wesentlichen aus Aceton besteht und zusätzlich ein weiteres polares organisches Lösungsmittel mit einer oder mehreren Hydroxy- oder Amino-gruppen (Propylenglykol) sowie eine starken Base (Natriumhydroxid) enthält. Auch dieses Dokument des Standes der Technik steht in keinem Zusammenhang mit der Entfernung eines Isocyanat-basierten Rückstands von einem Substrat. Darüber hinaus ist das in dem Gemisch als Hauptbestandteil enthaltene Aceton leichtentzündlich und bildet mit Luft in breiten Grenzen ein explosives Gemisch.

[0008] Die DD 280 661 A3 offenbart schließlich ein Verfahren zur Reinigung von Reaktionsgefäßen, bei dem ein Rückstand aus einem Estergruppen enthaltenden Polymer von einem Substrat abgelöst wird. Bei dem Verfahren wird primär Monoethanolamin als Reinigungslösung verwendet. Ebenfalls beschrieben ist, das Gemische von Monoethanolamin mit Diethanolamin, Ethanolamin mit Propylenglykol und sec.-Butanol mit Monoethanolamin zur Reinigung verwendet werden können.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun ein Verfahren zur Entfernung eines Isocyanat-basierten Rückstands von einem Substrat bereit zu stellen, bei dem

- in kurzer Zeit eine hohe Reinigungswirkung erzielt wird,
- das Substrat möglichst wenig angegriffen wird,
- Stoffe eingesetzt werden, die mit Hinblick auf Produktqualität, Arbeitssicherheit und -hygiene unbedenklich sind,
- Stoffe eingesetzt werden, die weder leicht entzündlich sind noch in breiten Grenzen mit Luft explosive Gemische bilden,
- Stoffe eingesetzt werden, die großtechnisch herstellbar und zu einem niedrigen Preis verfügbar sind und nach einer Aufreinigung mehrfach verwendet werden können.

[0010] Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem der Rückstand mit einem Gemisch umfassend ein Polyol, eine anorganische Base und ein Amin von dem Substrat gelöst wird.

[0011] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass erst bei der Verwendung des speziellen wenigstens die drei erfindungsgemäßen Komponenten enthaltenden Gemisches Isocyanat-basierten Rückstände schnell, leicht, wirtschaftlich, ohne Beeinträchtigung von Produkt, Arbeitssicherheit und -hygiene und ohne Beschädigung des Substrates gelöst werden können.

[0012] Isocyanat-basierte Rückstände im Sinne der Erfindung sind grundsätzlich alle Rückstände die durch Umsetzung von Isocyanaten mit sich selbst oder anderen Verbindungen entstehen. Beispiele sind Oligomere von Isocyanaten, Isocyanat-haltigen Prepolymeren, Polyurethane oder Polyharnstoffe. Die Isocyanat-basierten Rückstände können insbesondere eine polymere Struktur aufweisen.

[0013] Substrate im Sinne der Erfindung sind alle Oberflächen fester Substanzen. Beispiele sind insbesondere Reaktionsgefäße wie Reaktoren oder auch Rohrleitungen. Die Substrate können insbesondere aus Metallen oder Metalllegierungen bestehen.

[0014] Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Gemisch zu 10 bis 50, weiter bevorzugt zu 15 bis 35 und besonders bevorzugt zu 20 bis 30 Gewichtsprozent aus dem Amin besteht.

[0015] Ebenfalls bevorzugt ist, wenn das Amin ein primäres Amin oder ein sekundäres ist. Besonders bevorzugt ist jedoch, wenn das Amin ein primäres Amin ist.

[0016] Das Amin kann vorzugsweise auch wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweisen. In diesem Fall ist dann besonders bevorzugt, wenn das Amin Monoethanolamin ist. Bei der Verwendung letztgenannter Verbindung kann eine besonders hohe Reinigungswirkung erzielt werden.

[0017] Eine besonders gute Reinigungswirkung ist auch gegeben, wenn das Polyol wenigstens zwei Hydroxylgruppen, bevorzugt zwei bis vier Hydroxylgruppen und besonders bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweist. Dieser Effekt wird noch verstärkt, wenn die wenigstens zwei Hydroxylgruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. In letzterem Fall ist dann wiederum ganz besonders bevorzugt, wenn die Hydroxylgruppen endständig gebunden sind.

[0018] Das Polyol kann einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 C-Atomen in der Kette, besonders bevorzugt einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen in der Kette und ganz besonders bevorzugt einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Propyl, Propylen aufweisen. Dabei hat sich gezeigt, dass mit zunehmender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrests besonders gute Reinigungswirkungen erzielt werden können.

[0019] Ganz besonders gute Reinigungswirkungen werden auch erzielt, wenn das Polyol ausgewählt aus der Gruppe Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol ist. Dabei ist weiter bevorzugt, wenn es sich bei dem Polyol eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe 1,2- Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4 Butandiol, 1,2-Hexandiol handelt. Auf Grund seiner guten Reinigungswirkung, der großtechnischen Verfügbarkeit, der guten Destillierbarkeit und dem geringen Preis ist aus dieser Gruppe wiederum 1,2-Propandiol am meisten bevorzugt.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass das Gemisch zu 40,00 bis 89,99, weiter bevorzugt zu 60,00 bis 84,90 und besonders bevorzugt zu 68,00 bis 79,50 Gewichtsprozent aus dem Polyol besteht.

[0021] Die anorganische Base kann insbesondere ein Alkalihydroxid, ein Erdalkalihydroxid oder Ammoniumhydroxid sein. Bevorzugt ist die anorganische Base ausgewählt aus der Gruppe LiOH, NaOH, KOH und besonders bevorzugt umfasst sie KOH oder besteht daraus.

[0022] Das Gemisch kann zu 0,01 bis 10, bevorzugt zu 0,1 bis 5 und besonders bevorzugt zu 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent aus der anorganischen Base bestehen.

[0023] Eine besonders gute Reinigungswirkung kann auch erzielt werden, wenn ein Gemisch verwendet wird, dass als Polyol ein Diol, als anorganische Base ein Alkalihydroxid und als Amin ein Monohydroxyamin umfasst oder daraus besteht. Besonders bevorzugt ist hier, wenn das Diol 1,2-Propandiol, die Base KOH und gleichzeitig das Monohydroxyamin Monoethanolamin ist. Ganz besonders bevorzugt wird ein Gemisch verwendet, dass 70 bis 80 Gewichtsprozent 1,2-Propandiol, 0,5 bis 3 Gewichtsprozent KOH und 15 bis 30 Gewichtsprozent Monoethanolamin umfasst, wobei sich die Mengen so gewählt werden, dass sie sich zu 100 Gewichtsprozent ergänzen.

[0024] Besonders bevorzugt ist auch, wenn das Gemisch keine toxischen Stoffe und keine CMR-Stoffe enthält.

[0025] Eine besonders gute Reinigungswirkung wird auch dann erzielt, wenn das Gemisch eine Temperatur von 100 bis 250 °C und bevorzugt von 120 bis 180 °C aufweist.

[0026] Es hat sich außerdem gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren besonders zur Entfernung eines Rückstands geeignet ist, der ein Polyurethan-Polymer umfasst oder daraus besteht.

[0027] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass ein Gemisch verwendet wird, dass aus dem Polyol, der anorganischen Base und dem Amin besteht, d.h. ein Gemisch dass keine weiteren Bestandteile bis auf übliche Verunreinigungen enthält.

[0028] Vorteilhaft ist auch, wenn das Gemisch, in dem der Rückstand bereits gelöst ist, in einem weiteren Schritt destillativ aufgearbeitet wird. Dies ermöglicht eine Wiederverwendung des Gemisches in einem weiteren Lösungsschritt.

[0029] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

[0030] Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

CMR:	cancerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
η :	Reinigungswirkung
DMF:	N,N-Dimethylformamid
MEA:	Monoethanolamin
MEG:	Monoethylenglykol
MPA:	1-Methoxy-2-propylacetat
KOH:	Kaliumhydroxid
NaOH:	Natriumhydroxid
t:	Zeit, Versuchsdauer

Bestimmung der Reinigungswirkung:

[0031] Zur Bestimmung der Reinigungswirkung wurden zunächst Proben vorbereitet, bei denen auf Aluminiumschälchen ein fester, stark anhaftender Isocyanat-basierter Produkt aufgebracht wurde. Dazu wurde jeweils eine der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen, bei denen es sich jeweils um Produkte der Bayer MaterialScience AG handelte, auf ein zuvor ausgewogenes Aluminiumschälchen aufgetragen. Anschließend wurde das Aluminiumschälchen mit der darauf vorhandenen Substanz solange im Trockenschrank getrocknet, bis sich eine Schicht eines festen Rückstands gebildet hatte, deren Gewicht sich auch bei weiterem Trocknen nicht mehr veränderte. Der Vorgang des schichtweisen Auftragens und Trocknens wurde gegebenenfalls mehrfach wiederholt. Da es sich bei Desmocoll 540 um ein festes Granulat handelt, wurde hier die gesamte erforderliche Probenmenge auf einmal aufgetragen, geschmolzen und eingebrannt. Das Gewicht des Rückstands wurde dann zuletzt durch Auswaage des Aluminiumschälchen und Subtraktion des Gewichtes des Aluminiumschälchen bestimmt. Die Rückstände hatten jeweils ein Gewicht von ca. 1-10g.

Tabelle 1

Produkt	Beschreibung
Impranil DLU	Wässrige aliphatische Polycarbonatester-Polyether-Polyurethan-Dispersion
Desmocoll 540	Weitgehend lineares Hydroxylpolyurethan (Granulat)
Dispercoll U 54	Anionische, hochmolekulare wässrige Polyurethan-Dispersion

[0032] Die Reinigungswirkung würde dann mit Hilfe der Vorrichtung der Figur 1 geprüft.

[0033] Die Vorrichtung umfasst ein Reaktionsgefäß 1, eine Probe 2, ein Ölbad 3, einen Rührmotor 4 einen Temperaturfühler 5 und einen Kondensator 6. Das Reaktionsgefäß 1 enthält die Probe 2, die wiederum mit dem Rührmotor 4 verbunden ist. Weiterhin ist der Temperaturfühler 5 im Reaktionsgefäß 1 angeordnet. Der Kondensator 6 ist wiederum mit einer nicht dargestellten Öffnung im Reaktionsgefäß 1 verbunden. Das Reaktionsgefäß ist schließlich teilweise in

das Ölbad 3 eingetaucht und bis zu der mit einem Dreieck markierten Linie mit dem jeweils zu untersuchenden Lösungsmittelgemisch befüllt (ca. 2 Liter, bei den Diol-Monoethanol-Gemischen betrug das Gewichtsverhältnis Diol-Monoethanolamin immer 3:1). In der Figur nicht dargestellt ist eine Heiz- und Regeleinheit, die ausgelegt ist, das Ölbad 3 unter Berücksichtigung der Temperaturdaten des Messfühlers 5 auf einer definierten Temperatur zu halten.

[0034] Zur Bestimmung der Reinigungswirkung wurde zunächst das jeweilige Lösungsmittelgemisch in das Reaktionsgefäß 1 eingebracht und dann mit Hilfe der Heiz- und Regeleinheit, des Ölbad 3 und des Temperaturfühlers 5 auf eine Temperatur von 140 °C gebracht und dort konstant gehalten. Eventuell verdampfendes Lösungsmittelgemisch wurde von dem Kondensator 6 wieder verflüssigt und gelangte so zurück in das Reaktionsgefäß 1. Die jeweilige Probe 2 wurde dann mit dem Rührmotor 4 verbunden und so in das Reaktionsgefäß 1 eingebracht, dass die Probe 2 vollständig mit dem Lösungsmittelgemisch bedeckt war. Die Probe wurde mit Hilfe des Rührmotors bei konstanter Drehzahl von ca. 12/min im Lösungsmittelgemisch gedreht. Die Probe 2 verblieb für eine jeweils festgelegte Zeit im Reaktionsgefäß 1 (Messpunkte in den Abbildungen 1-6). Nach Ablauf der festgelegten Zeit wurde die Probe 2 aus dem Reaktionsgefäß 1 entnommen und kurz in ein Bad mit Methyletherketon (MEK) getaucht, um Reste des Lösungsmittelgemisches zu entfernen. Nach einer 30-minütigen Trocknung im Heizschrank (105°C) erfolgte die Auswaage der Probe.

[0035] Die Reinigungswirkung wurde anschließend gemäß folgender Formel bestimmt:

$$\eta = \left(\frac{m_{\text{Einwaage}} - m_{\text{Auswaage}}}{m_{\text{Einwaage}}} \right) \cdot 100\%$$

[0036] In der Formel steht m_{Einwaage} für das Gewicht der Probe vor dem Lösungsversuch und m_{Auswaage} für deren Gewicht nach dem Lösungsversuch.

[0037] Um die Auswertung zu erleichtern, wurden die Messpunkte durch Regressionen zweiten bzw. dritten Grades ausgeglichen, wobei in den Abbildungen nur Versuche dargestellt wurden, bei denen innerhalb einer Zeit von 300 Minuten eine Reinigungswirkung feststellbar war.

[0038] Die Abbildung 1 bis 3 zeigen den Vergleich der Reinigungswirkung von Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen im Vergleich zum Dimethylformamid (DMF).

[0039] Bei Verwendung von 1-,2-Propandiol ohne Zusatz von Monoethanolamin (MEA) oder Kaliumhydroxid (KOH) ist nach 300min noch keine vollständige Reinigungswirkung festzustellen.

[0040] Aus den Abbildungen 1 bis 3 ist ersichtlich, dass die Gemische mit 1-,2-Butandiol eine bessere Reinigungswirkung aufweisen als die Gemische mit 1-,2-Propandiol.

[0041] Es ist ersichtlich, dass der Zusatz von 1% KOH eine signifikante Verbesserung der Reinigungswirkung im Vergleich zu den Reinsubstanzen bewirkt. Zudem zeigt sich, dass bei allen Proben das Gemisch aus 1,2-Propandiol, MEA und KOH die beste Reinigungswirkung aufweist.

[0042] KOH kann nicht thermisch aufgearbeitet werden und stellt somit einen Verbrauchsstoff dar. Deshalb wurde geprüft, welchen Einfluss eine geringere Konzentration von KOH im Lösungsmittelgemisch auf die Reinigungswirkung hat. Zu diesem Zweck wurde die KOH-Konzentration auf 0,1% herabgesetzt. Weiterhin sollte untersucht werden, ob Kaliumhydroxid auch durch Natriumhydroxid (NaOH) ersetzt werden kann, ohne dass es zu Einbußen in der Reinigungswirkung kommt.

[0043] Die in den Abbildungen 4 bis 6 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass KOH gegenüber NaOH eine deutlich bessere Reinigungswirkung zeigt. Ferner geht aus den Abbildungen hervor, dass bereits der Zusatz von 0,1% KOH zu 1-,2-Propandiol-MEA-Gemischen zu einer deutlichen besseren Reinigungswirkung führt. Im Falle von Dispercoll U54 und Impranil DLU führt der Zusatz von 0,1% KOH zu einer vergleichbaren Verbesserung der Reinigungswirkung wie der der Zusatz von 1% NaOH.

[0044] Insgesamt betrachtet konnte festgestellt werden, dass mit einem Gemisch aus 1,2-Propandiol und MEA, das 1 Gewichtsprozent KOH enthält, die beste Reinigungswirkung erzielt werden kann.

[0045] Mit Hilfe der den Tabellen 2 und 3 dargestellten Regressionsgleichungen wurde die Zeit bestimmt, nach der jeweils 95% der Probe gelöst waren. Die in der Tabelle 4 dargestellten Werte sind in Relation zu den Werten von DMF sowohl absolut als auch relativ aufgetragen. Zudem sind die verschiedenen Reinigungsmittel nach ihrer Reinigungswirkung von gut nach schlecht sortiert. Als Basis dafür dient die Reinigungswirkung bei Proben von Dispercoll U54.

Tabelle 2: Regressionsgleichungen für Desmocoll 540 und Dispercoll U 54

	Dispercoll U 54	Desmocoll 540
DMF	$\eta = 0,0063 \cdot t^2 + 0,5268 \cdot t + 0,5152$	$\eta = 0,0025 \cdot t^2 + 0,5358 \cdot t - 3,1791$
1-Methoxy-2-propylacetat	$\eta = -0,0006 \cdot t^2 + 0,4787 \cdot t - 3E-14$	$\eta = 9E-05 \cdot t^2 + 0,3228 \cdot t + 3E-14$
MEG	-	-

EP 2 772 528 A1

(fortgesetzt)

	Dispercoll U 54	Desmocoll 540
1,2-Propandiol	-	-
MEA	$\eta = -0,0397 \cdot t^2 + 4,0453 \cdot t - 9E-14$	$\eta = -0,161 \cdot t^2 + 2,6326 \cdot t - 3E-14$
1,2-Propandiol + MEA	$\eta = -0,0184 \cdot t^2 + 2,7677 \cdot t - 6E-14$	$\eta = -0,0024 \cdot t^2 + 1,2866 \cdot t + 0,2125$
1,2-Propandiol + 1% KOH	$\eta = 0,0008 \cdot t^3 - 0,1101 \cdot t^2 + 5,5154 \cdot t + 1E-11$	$\eta = 0,0002 \cdot t^3 - 0,0445 \cdot t^2 + 3,4884 \cdot t + 0,2364$
1,2-Propandiol + MEA + 0,1% KOH	$\eta = -0,0483 \cdot t^2 + 4,5641 \cdot t - 1E-13$	$\eta = -0,0145 \cdot t^2 + 2,3972 \cdot t - 0,0328$
1,2-Propandiol + MEA + 1% KOH	$\eta = -0,1707 \cdot t^2 + 8,4543 \cdot t + 3E-14$	$\eta = -0,062 \cdot t^2 + 5,1889 \cdot t$
1,2-Propandiol + MEA + 1% NaOH	$\eta = -0,0465 \cdot t^2 + 4,4482 \cdot t - 9E-14$	$\eta = -0,0349 \cdot t^2 + 3,7554 \cdot t$
MEG + MEA	$\eta = -0,014 \cdot t^2 + 2,5026 \cdot t - 6E-14$	$\eta = 0,0002 \cdot t^2 + 0,8355 \cdot t - 3,9351$
1,2-Butandiol + MEA	$\eta = -0,0341 \cdot t^2 + 3,7114 \cdot t - 6E-14$	$\eta = -0,0061 \cdot t^2 + 1,694 \cdot t - 1,7749$
1,2-Butandiol + 1% KOH	$\eta = -0,105 \cdot t^2 + 6,3451 \cdot t - 3E-14$	$\eta = 0,0004 \cdot t^3 - 0,0691 \cdot t^2 + 4,4135 \cdot t + 0,7561$

Tabelle 3: Regressionsgleichungen für Impranil DLU

	Impranil DLU
DMF	$\eta = 0,0007 \cdot t^2 + 0,7322 \cdot t - 1,6531$
1-Methoxy-2-propylacetat	$\eta = 0,0003 \cdot t^2 + 0,181 \cdot t - 3E-14$
MEG	-
1,2-Propandiol	-
MEA	$\eta = 0,023 \cdot t^2 + 1,4792 \cdot t$
1,2-Propandiol + MEA	$\eta = -0,0078 \cdot t^2 + 1,7985 \cdot t - 0,6988$
1,2-Propandiol + 1% KOH	$\eta = -0,0024 \cdot t^2 + 1,2866 \cdot t + 0,2125$
1,2-Propandiol + MEA + 0,1 % KOH	$\eta = -0,0109 \cdot t^2 + 2,0939 \cdot t - 0,1147$
1,2-Propandiol + MEA + 1 % KOH	$\eta = 7E-05 \cdot t^3 - 0,0249 \cdot t^2 + 2,7888 \cdot t + 0,4546$
1,2-Propandiol + MEA + 1 % NaOH	$\eta = -0,0134 \cdot t^2 + 2,3112 \cdot t - 0,0375$
MEG + MEA	$\eta = -0,001 \cdot t^2 + 0,931 \cdot t - 1,3341$
1,2-Butandiol + MEA	$\eta = -0,0084 \cdot t^2 + 1,8686 \cdot t + 0,0233$
1,2-Butandiol + 1% KOH	$\eta = -0,0049 \cdot t^2 + 1,5266 \cdot t + 1,5153$

[0046] Neben den in den Abb. 1-6 aufgeführten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemischen sind in Tabelle 4 die Ergebnisse der Reinigungswirkungen von weiteren Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemischen dargestellt: MEA, Monoethylenglykol (MEG), 1-Methoxy-2-propylacetat (MPA), 1,2-Butandiol + MEA, MEG + MEA. Auch für die in Tabelle 4 aufgeführten Versuchsergebnisse gelten die o.a. Versuchsbedingungen.

Tabelle 4: Reinigungsdauer zum Erreichen von 95% Reinigungswirkung im Verhältnis zu DMF

	Dispercoll U 54	
	$\Delta t (\eta)=95\%$	
	[min]	[%]
1,2-Propandiol + MEA + 1 % KOH	11	13
1,2-Propandiol + MEA + 1 % NaOH	32	36
1,2-Propandiol + MEA + 0,1 % KOH	32	36
1,2-Butandiol + 1% KOH	27	31
MEA	37	42
1,2-Butandiol + MEA	39	44
1,2-Propandiol + 1% KOH	41	47
1,2-Propandiol + MEA	53	60
MEG + MEA	55	63
DMF	88	100
1-Methoxy-2-propylacetat	>300	>305
1,2-Propandiol	>300	>305
MEG	>300	>305

[0047] Es ist zu erkennen, dass insgesamt das mit dem Gemisch aus 1,2-Propandiol+MEA+1%KOH das beste Reinigungsergebnis erzielt wurde. Reine Lösungsmittel (DMF, MEG, MEA, MPA, Diol) und Gemische aus Diol+MEA haben eine schlechtere Reinigungswirkung. Die Gemische aus 1,2-Butandiol mit MEA bzw. mit KOH haben wiederum eine bessere Reinigungswirkung als die Gemische mit 1,2-Propandiol. Das Gemisch aus 1,2-Propandiol mit MEA hat eine bessere Reinigungswirkung als das Gemisch aus MEG und MEA.

Patentansprüche

- Verfahren zur Entfernung eines Isocyanat-basierten Rückstands von einem Substrat, bei dem der Rückstand mit einem Gemisch umfassend ein Polyol, eine anorganische Base und ein Amin von dem Substrat gelöst wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch zu 10 bis 50, bevorzugt zu 15 bis 35 und besonders bevorzugt zu 20 bis 30 Gewichtsprozent aus dem Amin besteht.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amin ein primäres Amin oder ein sekundäres und bevorzugt ein primäres Amin ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amin wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Amin Monoethanolamin ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol wenigstens zwei Hydroxylgruppen, bevorzugt zwei bis vier Hydroxylgruppen und besonders bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens zwei Hydroxylgruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 C-Atomen in der Kette, besonders bevorzugt einen verzweigten oder unverzweigten

aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen in der Kette und ganz besonders bevorzugt einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Propyl, Propylen aufweist.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol ausgewählt aus der Gruppe Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch zu 40,00 bis 89,99, bevorzugt zu 60,00 bis 84,90 und besonders bevorzugt zu 68,00 bis 79,50 Gewichtsprozent aus dem Polyol besteht.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Base ein Alkali-
lihydroxid, ein Erdalkalihydroxid oder Ammoniumhydroxid ist.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Base ausgewählt
aus der Gruppe LiOH, NaOH, KOH und besonders bevorzugt KOH ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch zu 0,01 bis 10,
bevorzugt zu 0,1 bis 5 und besonders bevorzugt zu 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozent aus der anorganischen Base besteht.
- 20 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch keine toxischen
Stoffe und keine CMR-Stoffe enthält.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch eine Temperatur
von 100 bis 250 °C und bevorzugt von 120 bis 180 °C aufweist.
- 25 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rückstand ein Polyurethan-
Polymer umfasst oder daraus besteht.

30

35

40

45

50

55

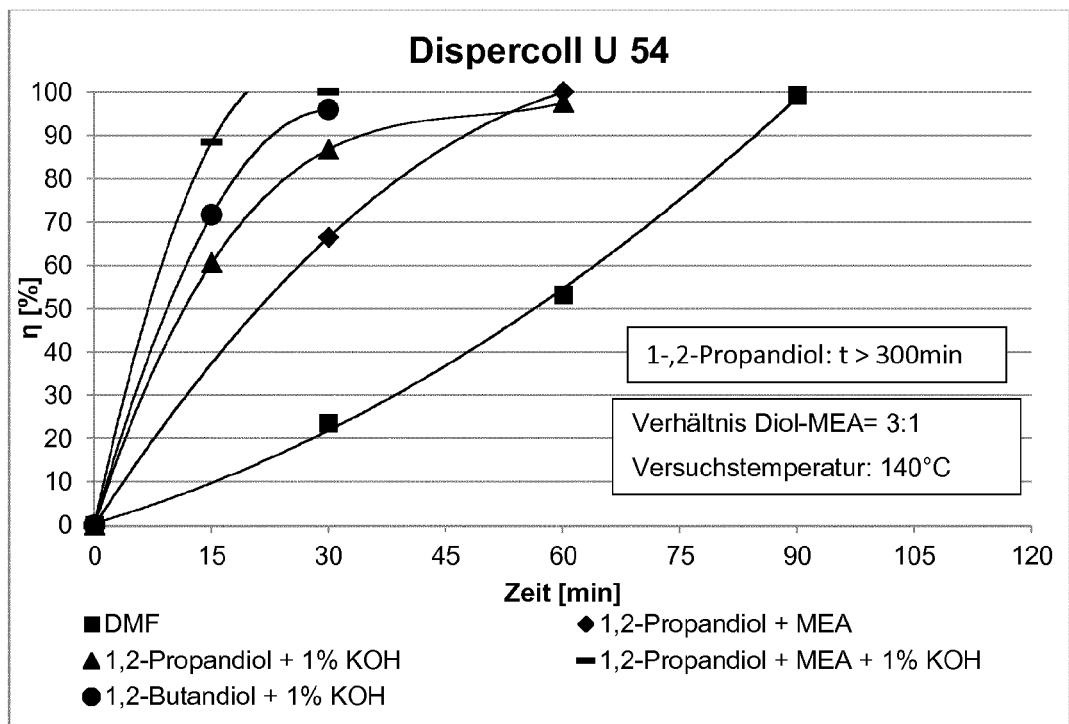


Abbildung 1

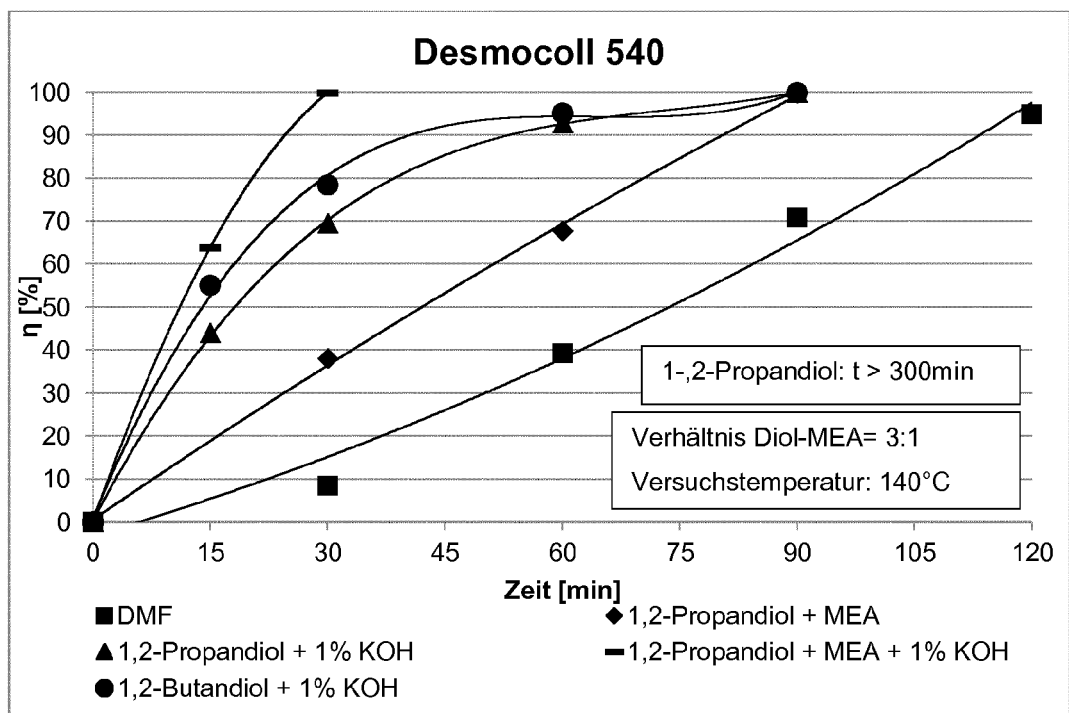


Abbildung 2

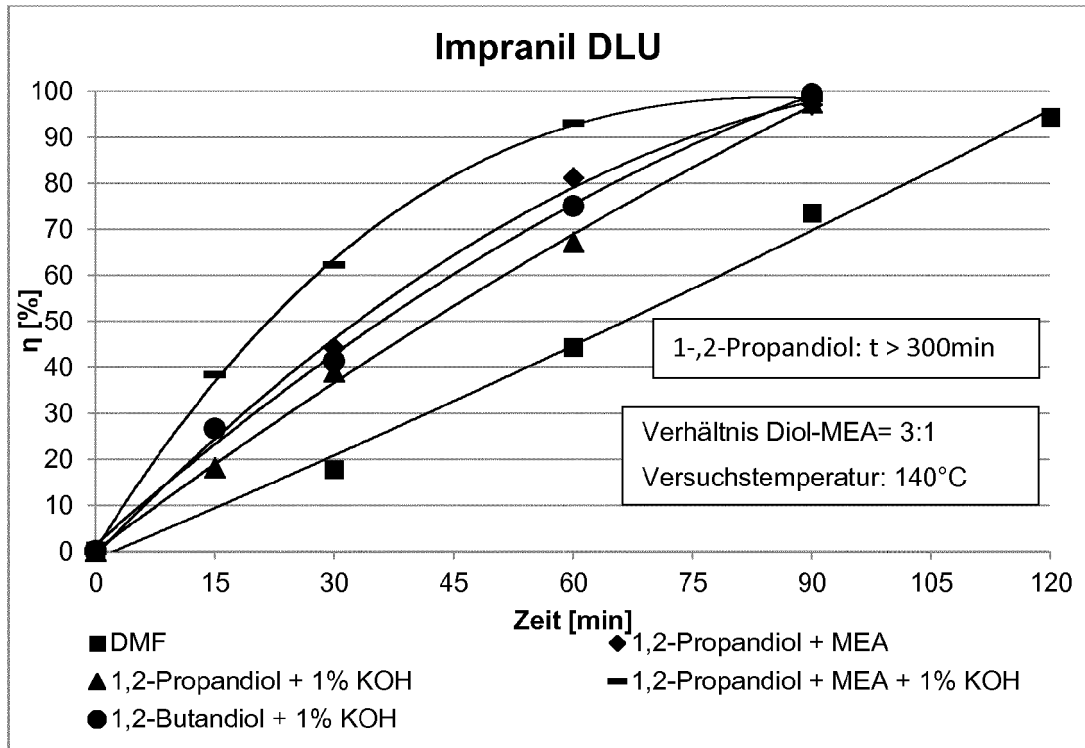


Abbildung 3

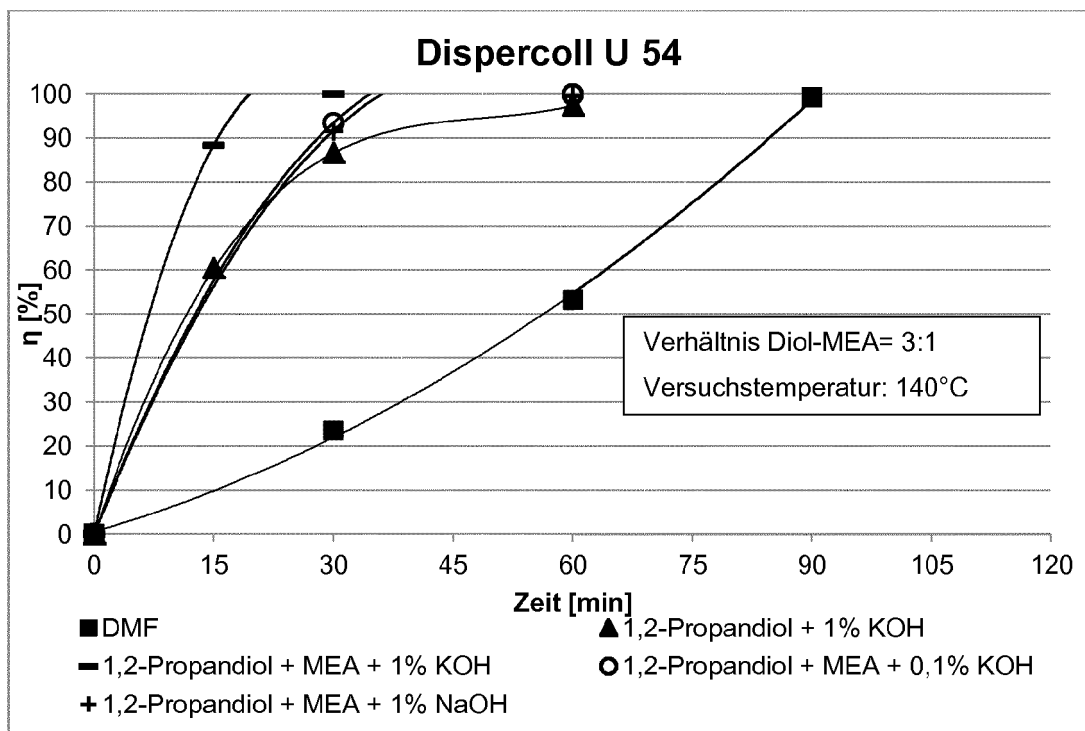


Abbildung 4

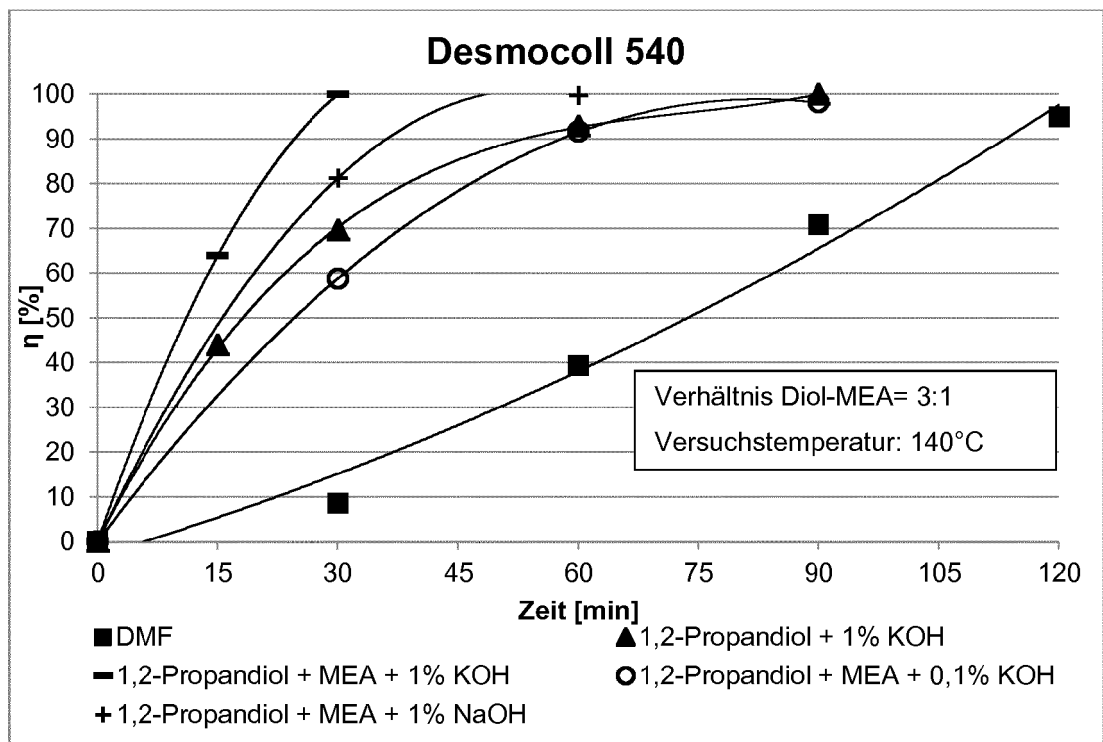


Abbildung 5

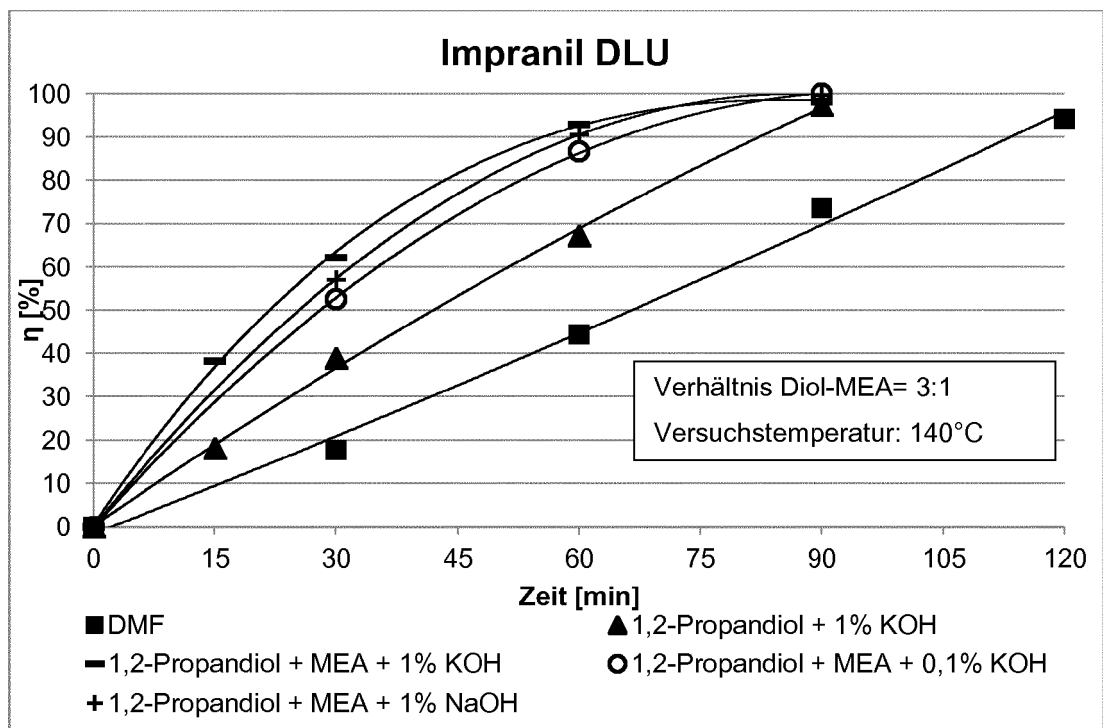
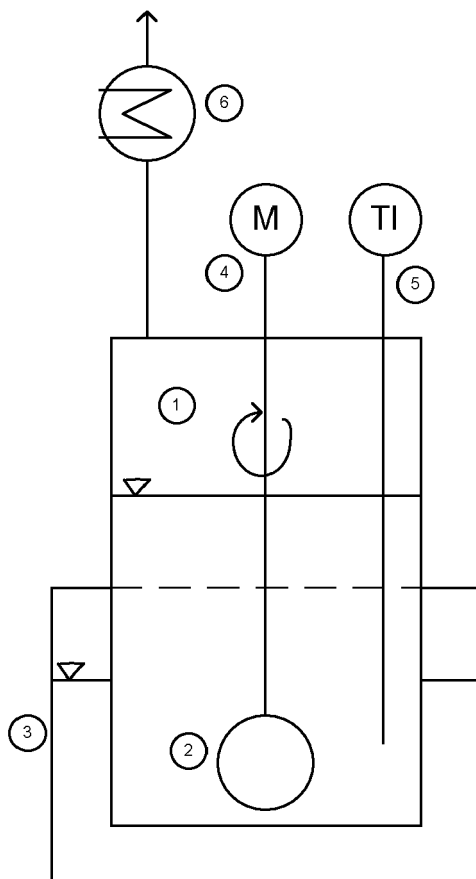


Abbildung 6



Figur 1

Bezugszeichen Figur 1

- | | |
|---|------------------|
| 1 | Reaktionsgefäß |
| 2 | Probe |
| 3 | Ölbad |
| 4 | Rührmotor |
| 5 | Temperaturfühler |
| 6 | Kondensator |



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 13 15 7115

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 954 648 A (BELCAK EDWARD JOHN ET AL) 4. Mai 1976 (1976-05-04) * Ansprüche; Beispiele; Tabelle III *	1-16	INV. C11D7/06 C11D7/26 C11D7/32
X	US 4 537 705 A (MAHONEY DENNIS F [US] ET AL) 27. August 1985 (1985-08-27) * Spalte 1; Ansprüche *	1,3,6-9, 11-14,16	C11D7/50 C11D11/00 B08B3/08 B08B9/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D B08B C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Juli 2013	Prüfer Pfannenstein, Heide
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
 EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 15 7115

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-07-2013

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3954648	A	04-05-1976	KEINE	

US 4537705	A	27-08-1985	CA	1235634 A1
			EP	0163383 A1
			FI	851628 A
			JP	H0426352 B2
			JP	H0757850 B2
			JP	H06136305 A
			JP	S60235873 A
			NO	851640 A
			US	4537705 A

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 4154900 A [0006]
- US 5782989 A [0007]
- DD 280661 A3 [0008]