



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **257 827 A1**

4(51) C 07 C 119/048

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 300 074 1

(22) 20.02.87

(44) 29.06.88

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Schwarzheide, 7817, DD

(72) Baum, Lothar; Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Malotki, Peter V., Dr. Dipl.-Chem.; Wagner, Klaus, Dipl.-Chem.; Albert, Matthias, Dipl.-Chem.; Magnus, Bernd; Lindner, Marita; Reeb, Uwe, Dipl.-Chem.; Tenner, Renate, Dipl.-Chem.; Hammer, Christel; List, Sabine; Falke, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Gewinnung von Isocyanatkomponenten aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung

(55) Herstellung von Isocyanatkomponenten, Verwertung Verfahrensprodukte der Toluylendiisocyanatherstellung, Isocyanatkomponente – Toluylendiisocyanat, Isocyanatkomponente – Sumpfprodukt, Zugabe Säurekatalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Isocyanatkomponenten aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung, die zur Herstellung von Polyurethanen angewendet werden. Die Erfindung besteht darin, daß aus den Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung Toluylendiisocyanat als eine Isocyanatkomponente und außerdem eine andere wenig toxische Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethan gewonnen werden, durch Mischen des Destillationsrückstandes der Toluylendiisocyanatherstellung mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten und anschließender Destillation sowie durch gegebenenfalls anschließende Nachbehandlung des Sumpfproduktes.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung von Isocyanatkomponenten aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung durch einen destillativen Prozeß, wobei das Verfahrensprodukt gegebenenfalls vorbehandelt wurde, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahrensprodukt mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten, die mindestens zwei cyclische Strukturen im Molekül enthalten, vermischt und die so zubereitete Mischung einer Destillation unterworfen wird, wobei als Destillat Toluylendiisocyanat als eine Isocyanatkomponente sowie ein verwendbares Sumpfprodukt als weitere Isocyanatkomponente gewonnen wird, wobei das Sumpfprodukt gegebenenfalls einer Nachbehandlung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verfahrensprodukt der Toluylendiisocyanatherstellung Roh-Toluylendiisocyanat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Verfahrensprodukt der Toluylendiisocyanatherstellung Toluylendiisocyanatdestillationsrückstand eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als organische Di- und/oder Polyisocyanate, Diphenylemthandiisocyanat, dessen Derivate oder dessen Rohprodukt eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zu destillierenden Mischung gegebenenfalls 0,1 bis 10 Gew.-% eines Säureakzeptors zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Sumpfprodukt gegebenenfalls durch Zugabe von 0,1 bis 10 Gew.-% eines Säureakzeptors und/oder durch Zumischung von Di- und/oder Polyisocyanaten nachbehandelt wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Nachbehandlung des Sumpfproduktes durch Zugabe von Säureakzeptor entfällt, wenn die Zugabe von Säureakzeptor nach Punkt 5 erfolgt oder wenn ein mit Säureakzeptor vorbehandelter Destillationsrückstand der Toluylendiisocyanatherstellung eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Isocyanatkomponenten aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung, die zur Herstellung von Polyurethanen angewendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der bei der Herstellung von Toluylendiisocyanat anfallende Destillationsrückstand belastete die Wirtschaftlichkeit der industriellen Toluylendiisocyanatsynthese, da es bisher nur unzureichende Möglichkeiten einer sinnvollen Verwertung dieses Abproduktes gibt.

Es wurden aber auch eine Reihe von Verfahren zur Verwertung des Destillationsrückstandes durch Gewinnung von Toluylendiisocyanat aus diesem Abprodukt vorgeschlagen.

Es ist laut DE-OS 2915830 bekannt, Toluylendiisocyanat dadurch zu gewinnen, daß eine Behandlung des Destillationsrückstandes im Wirbelbett bei 140°C bis 280°C erfolgt. Das Toluylendiisocyanat wird abgetrennt, und der verbleibende Rückstand fällt als Staub an.

Ein Verfahren zur Regenerierung von Toluylendiisocyanat aus Destillationsrückständen beschreibt das JP-PS 52-139043. Die teerartigen Destillationsrückstände werden gemäß diesem Verfahren in ein erwärmtes Vakuumrohr eingetragen. Das sich abscheidende Toluylendiisocyanat wird vom verbleibenden Rückstand getrennt.

Das DD-AP 138314 beschreibt in seinem Verfahren zur Wiedergewinnung von Toluylendiisocyanat aus Fabrikationsrückständen eine Möglichkeit der kontinuierlichen und automatischen Abtrennung von Toluylendiisocyanat aus Fabrikations- beziehungsweise Destillationsrückständen.

Das Toluylendiisocyanat wird in einem gerührten und abstreifenden Verdampfer bei einem Vakuum von 1 bis 50 mm Hg-Säule und 210°C bis 260°C und einer minimalen Verweilzeit von 15 min verdampft, wobei der Rückstand kontinuierlich entfernt wird.

Schließlich ist laut DD-PS 130143 ein Verfahren zur kontinuierlichen thermischen Abtrennung organischer Isocyanate aus flüssigem Destillationsrückstand bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird der Destillationsrückstand zu einer dünnen Flüssigkeitsschicht aufbereitet, kurzzeitig auf 100°C bis 200°C über den Siedepunkt des Isocyanats erhitzt und danach langsam auf 250°C über den Isocyanatsiedepunkt erwärmt. Toluylendiisocyanat wird abgetrennt, der Rückstandsfilm gebrochen und als rieselfähiges Produkt entfernt.

Die oben genannten Verfahren der Verwertung von Destillationsrückstand der Toluylendiisocyanatherstellung haben allein die Gewinnung von Toluylendiisocyanat zum Ziel. Damit haben alle ausgeführten Verfahren den Nachteil, daß zwangsläufig ein nichtverwertbarer Rückstand anfällt.

Die weiterhin im Stand der Technik beschriebenen Verfahren der Verwertung von Destillationsrückstand der Isocyanatsynthese wie der Einsatz des gemahlenden Rückstandes gemäß DE-OS 2846809 oder der DE-OS 2850609 als Füllstoff, die chemische Nutzung der im Rückstand enthaltenden Strukturelemente als Startsubstanzen für Polyether durch chemischen Abbau des

Destillationsrückstandes nach der DE-OS 2544567 sowie die ein- oder mehrstufige Umwandlung des Destillationsrückstandes in Polyole gemäß DE-OS 2942678 oder der DD-PS 218766 sind Verfahren, die zwar eine vollständige Nutzung des Destillationsrückstandes gewährleisten, einige Verfahren auch technisch sehr aufwendig sind, jedoch ist von wesentlichem Nachteil, daß das im Destillationsrückstand enthaltene wertvolle Toluylendiisocyanat nicht gewonnen werden kann.

Den Einsatz des gesamten Destillationsrückstandes als Isocyanatkomponente beschreibt die US-PS 4000099. Gemäß diesem Verfahren erfolgt ein Auflösen des Isocyanatdestillationsrückstandes in hochsiedenden Lösungsmitteln. Dadurch gelingt es, das Produkt in eine bei Raumtemperatur flüssige Form zu überführen.

Die Anwendbarkeit des so hergestellten Gemisches als Isocyanatkomponente ist infolge des Gehaltes an Lösungsmittel beschränkt, das Gemisch wenig lagerstabil und demzufolge der Einsatz zur Herstellung von Polyurethan nur sehr bedingt möglich. Darüber hinaus ist auch von Nachteil, daß das im Gemisch enthaltene wertvolle Toluylendiisocyanat nicht gewonnen werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, nach einem einfachen und billigen Verfahren aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung Isocyanatkomponenten herzustellen. Die Verfahrensprodukte sollen dabei ohne Rückstand vollständig verwertet werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, aus Verfahrensprodukten der Toluylendiisocyanatherstellung Toluylendiisocyanat als eine Isocyanatkomponente und außerdem eine andere wenig toxische Isocyanatkomponente herzustellen, wobei beide Isocyanatkomponenten zur Herstellung von Polyurethan geeignet sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verfahrensprodukt mit organischen Di- und/oder Polyisocyanaten, die mindestens zwei cyclische Strukturen im Molekül enthalten, vermischt und die so zubereitete Mischung einer Destillation unterworfen wird, wobei als Destillat Toluylendiisocyanat als eine Isocyanatkomponente sowie ein verwendbares Sumpfpfprodukt als weitere Isocyanatkomponente gewonnen wird, wobei das Sumpfpfprodukt gegebenenfalls einer Nachbehandlung unterzogen wird.

Als Verfahrensprodukte der Toluylendiisocyanatherstellung sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl das nach dem großtechnischen Verfahren hergestellte sogenannte Roh-Toluylendiisocyanat als auch der Destillationsrückstand hergestellt nach bekannter Technologie verwendbar. Bevorzugt wird der Destillationsrückstand verwendet.

Als besonders vorteilhaft hat sich das Verfahren erwiesen, wenn als organische Di- und/oder Polyisocyanate Diphenylmethandiisocyanat, dessen Derivate oder dessen Rohprodukt verwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der noch flüssige Destillationsrückstand mit dem Di- und/oder Polyisocyanat gemischt, wobei es sich als zweckmäßig erwiesen hat, in der Mischung den Gehalt an Destillationsrückstand mit 50 Gew.-% zu begrenzen, um flüssige Verfahrensendprodukte zu garantieren. Der zur Mischung verwendete Destillationsrückstand kann gegebenenfalls schon mit Säureakzeptoren vorbehandelt sein. Dieser Vorbehandlungsprozeß kann durch die vorherige Zugabe von Epoxidverbindungen, beispielsweise von Epoxidierungsprodukten von Fetten und Ölen oder dessen Derivaten, zum flüssigen Destillationsrückstand und nachfolgender kurzzeitiger Wärmebehandlung bei Temperaturen bis 200°C, vorzugsweise 140°C bis 180°C, erfolgen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die so zubereitete Mischung aus gegebenenfalls vorbehandelten Destillationsrückstand und dem Di- und/oder Polyisocyanat einem destillativen Prozeß unterworfen. Wird kein in obiger Weise vorbehandelter Destillationsrückstand verwendet, gestattet das erfindungsgemäße Verfahren, daß der zu destillierenden Mischung gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines Säureakzeptors, vorzugsweise eine Epoxidverbindung, zum Beispiel ein epoxidiertes Öl, zugesetzt werden kann.

Der destillative Prozeß geschieht entweder in einer üblichen Blasendestillation oder auf dem Verfahrensweg über einen Dünnschichtverdampfer. Die Anwendung von Vakuum ist vorteilhaft, verbessert die Verfahrensparameter und die Ausbeuten an als Destillat gewonnenen Toluylendiisocyanats bei dem erfindungsgemäßen Verfahren. Eine weitgehende Abtrennung von Toluylendiisocyanat gestaltet das Verfahren besonders ökonomisch und verringert die Toxizität des Sumpfpfproduktes erheblich. Das verbleibende wenig toxische Sumpfpfprodukt ist, wenn der Einsatz vorbehandelten Destillationsrückstandes erfolgte, oder wie beschrieben der zu destillierenden Mischung ein Säureakzeptor zugesetzt wurde, sofort als Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethan verwendbar. Im anderen Fall erfolgt eine nachträgliche Zugabe von Epoxidverbindungen und dessen Umsatz mit dem Sumpfpfprodukt als ein Nachbehandlungsprozeß der analog dem beschriebenen Vorbehandlungsverfahren durchgeführt wird.

Für die Verwendung des Sumpfpfproduktes als Isocyanatkomponente hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn es nach dem destillativen Prozeß oder dem gegebenenfalls notwendigen Behandlungsprozeß mit einem Säureakzeptor mit Di- und/oder Polyisocyanaten, als eine weitere Form der Nachbehandlung, verdünnt wird.

Damit wird nach dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren bei Gewinnung des wertvollen Toluylendiisocyanats eine vollständige und ökonomisch vorteilhafte Nutzung des Destillationsrückstandes gewährleistet.

Das für die Verwendung von Destillationsrückstand oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren ist natürlich auch in gleicher Weise anwendbar, wenn statt des Rückstandes, als ein Verfahrensprodukt der Toluylendiisocyanatherstellung, das in der bisherigen großtechnischen Herstellung von Toluylendiisocyanat in der Verfahrensstufe vorher anfallende Rohr-Toluylendiisocyanat, das auch ein Verfahrensprodukt im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre ist, eingesetzt wird.

Gemäß dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren durchläuft das eingesetzte Roh-Toluylendiisocyanat die gleichen Verfahrensschritte.

Es ergibt sich aber hierbei ein Vorteil, daß kein Rückstand im bisherigen Sinne sondern ein, wie im erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, als Isocyanatkomponente verwendbares Sumpfpfprodukt anfällt.

Die Erfindung soll mit den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

30g eines Destillationsrückstandes der Toluylendiisocyanatherstellung mit einem Restgehalt an Toluylendiisocyanat von 48 Gew.-% werden mit 100g Diphenylmethandiisocyanat vermischt und einer Vakuumdestillation unterzogen. Zur Destillation wird ein Kolben mit aufgesetzter Füllkörperkolonne benutzt. Bei einem Druck von 0,5 mbar werden 13g Toluylendiisocyanat über Kopf abgetrieben. Das gewonnene Toluylendiisocyanat enthält keine nachweisbare Menge an Diphenylmethandiisocyanat. Als Sumpfpfprodukt wird ein flüssiges stabiles Polyisocyanat mit einer Viskosität von 112 mPas bei 25°C, einem Gehalt an NCO-Gruppen von 30,2 Gew.-% und einem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor von 0,2 Gew.-% gewonnen. Da der Restgehalt an freiem Toluylendiisocyanat nur noch 1,2 Gew.-% beträgt, kann das Produkt unbedenklich als Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethanschäume eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel 2

500g eines Destillationsrückstandes der Toluylendiisocyanatherstellung mit einem Restgehalt an Toluylendiisocyanat von 42 Gew.-% werden mit 1000g eines rohen Diphenylmethandiisocyanates (65 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat, 35 Gew.-% höherkernige Homologe) vermischt. Diese Mischung wird in einem zweistufigen Dünnschichtverdampfer einer schonenden Vakuumdestillation unterzogen.

Als Destillat werden 198g Toluylendiisocyanat mit einem Gehalt an Diphenylmethandiisocyanat von 2,2 Gew.-% und einem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor von 0,12 Gew.-% gewonnen.

Ein Toluylendiisocyanat dieser Qualität kann in der großtechnischen Anwendung entweder in den Herstellungsprozeß in die Stufe der Feinreinigung zurückgeführt werden oder zur Herstellung ausgewählter Isocyanatkomponenten der Polyurethanherstellung verwendet werden.

Das als Sumpfpfprodukt erhaltene Polyisocyanat hat eine Viskosität von 492 mPas, einen Restgehalt an freiem Toluylendiisocyanat von 0,8 Gew.-% und einen Anteil an leichthydrolysierbarem Chlor von 0,13 Gew.-%. Ein Teil dieses Sumpfpfproduktes wird im Verhältnis 1:2 mit Polyisocyanat niedriger Viskosität auf Basis Diphenylmethandiisocyanat vermischt. Das resultierende Gemisch dient als Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethanhartschaum.

Ein anderer Teil des Sumpfpfproduktes wird mit 3 Gew.-% epoxidiertem Sojaöl versetzt, schnell auf 150°C erhitzt und nach 1 min Temperaturbehandlung wieder auf 45°C abgekühlt. Das so behandelte Produkt hat nur noch einen Anteil von 0,04 Gew.-% leichthydrolysierbaren Chlorverbindungen und ist im Mischungsverhältnis 1:1 mit niedrigviskosem Polyisocyanat auf Basis Diphenylmethandiisocyanat als Isocyanatkomponente für die Polyurethanherstellung gut verwendbar.

Ausführungsbeispiel 3

Einer Mischung von 5kg Destillationsrückstand der Toluylendiisocyanatherstellung und 10kg des im Ausführungsbeispiel 2 verwendeten rohen Diphenylmethandiisocyanates werden 30g Epoxyrübölfettsäurebutylester zugesetzt. Das Mischprodukt wird einer Vakuumdestillation in einem Dünnschichtverdampfer unterzogen.

Als Destillat werden 2,2kg Toluylendiisocyanat mit einem Diphenylmethandiisocyanat — Gehalt von 0,4 Gew.-% und einem Gehalt an hydrolysierbaren Chlorverbindungen von 0,03 Gew.-% gewonnen und erfolgreich als Isocyanatkomponente bei verschiedenen Polyurethanzweikomponentensystemen eingesetzt.

Das als Sumpfpfprodukt entstehende Polyisocyanat mit einem Anteil leichthydrolysierbaren Chlorverbindungen von 0,06 Gew.-% ist sowohl ohne weitere Zusätze als auch in Mischungsverhältnissen von 1:1 bis 1:100 mit Polyisocyanaten verschiedener Funktionalität als Isocyanatkomponente in Polyurethanzweikomponentensystemen einsetzbar.

Ausführungsbeispiel 4

100kg Rohprodukt der Toluylendiisocyanatherstellung (Roh-Toluylendiisocyanat) enthält nach der Lösungsmittelabtrennung noch 4,8 Gew.-% an höher molekularen Bestandteilen. Dieses Produkt wird mit 20kg eines Polyisocyanats der Diphenylmethanreihe (Funktionalität 2,4) versetzt.

Die destillative Trennung des Gemisches erfolgt in einem Dünnschichtverdampfer unter schonenden Bedingungen. Bei einem Durchsatz von 7kg/h, einer Verdampfungstemperatur von 128°C und einem Druck von 0,1 kPa erhält man als Kopfprodukt 95,0kg Toluylendiisocyanat und 25kg Rückstand.

Der so gewonnene Rückstand mit einer Viskosität von 318 mPas bei 25°C, einem Gehalt an hydrolysierbaren Chlor von 0,31 Gew.-% und einem Restgehalt an Toluylendiisocyanat von 0,4 Gew.-% ist als Isocyanatkomponente für die Herstellung von Polyurethanschäumen und Polyurethanvergußmassen gut geeignet.

Das als Kopfprodukt gewonnene Toluylendiisocyanat mit einem Gehalt an hydrolysierbarem Chlor von 0,036 Gew.-% kann ohne jede weitere Behandlung für Polyurethansysteme eingesetzt werden. Zur Gewinnung von hoch reinem Toluylendiisocyanat mit Gehalten an sauren Verbindungen unter 0,005 Gew.-% kann das erfindungsgemäß gewonnene Toluylendiisocyanat zusätzlich einer rektifizierenden Destillation unterzogen und das dabei anfallende Sumpfpfprodukt dem oben einzusetzenden Roh-Toluylendiisocyanat beigemischt werden.