



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 598 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 07 C 119/042

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 07 C / 333 843 5.	(22)	24. 10. 89	(44)	04. 04. 91
------	------------------------	------	------------	------	------------

---

(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, O - 7817 Schwarzheide, DE
(72)	Kaube, Dieter, Dipl.-Ing.; Lindner, Marita; Mann, Gudrun, Dipl.-Chem.; Noack, Rainer, Dr. rer. nat.; Neuke, Willi, Dipl.-Chem.; Rademacher, Heidrun, Dipl.-Chem.; Rademann, Reiner; Seifert, Holger, Dipl.-Chem., DE
(73)	VEB Synthesewerk Schwarzheide, O - 7817 Schwarzheide; Technische Universität Dresden, O - 8027 Dresden, DE

---

(54) Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen

---

(55) organische Isocyanate; Diphenylmethandiisocyanat; Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat; chlorhaltige Verbindungen; Reinigung; Strippen mit Inertgas; thermische Behandlung mit tetrasubstituierten Harnstoffen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen, wie Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat von chlorhaltigen Verbindungen. Der dabei erreichte hohe Reinheitsgrad der organischen Isocyanate wirkt sich grundlegend auf die Herstellung von Polyurethansystemen mit verbesserten Produkt- und Verarbeitungseigenschaften aus. Dabei wird organisches Isocyanat in Gegenwart von 0,001 bis 1 Massenanteile in % tetrasubstituiertem Harnstoff bei einer Temperatur von 473 bis 513 K einer thermischen Behandlung ausgesetzt. Die entstandenen leichtflüchtigen Chlorverbindungen werden anschließend durch Strippen mit Inertgas entfernt.

### Patentanspruch:

1. Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen durch thermische Behandlung und Strippen mit Inertgas bei einer Temperatur von 473 bis 513 K, dadurch gekennzeichnet, daß organisches Isocyanat in Gegenwart von 0,001 bis 1 Massenanteilen in % von tetrasubstituierten Harnstoffen einer thermischen Behandlung ausgesetzt und anschließend das Strippen nach bekannten Verfahren erfolgt.
2. Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung des organischen Isocyanates in Gegenwart von 0,02 bis 0,4 Massenanteilen in % tetrasubstituiertem Harnstoff erfolgt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung von organischen Isocyanaten, wie Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanat, von hydrolysierbaren Chlorverbindungen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigten Isocyanate besitzen verbesserte Eigenschaften bei der Lagerung und bei der Herstellung von Polyurethankingstoffen.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Organische Isocyanate, die durch Phosgenierung von Aminen hergestellt werden, enthalten in der Regel eine Reihe von chlorhaltigen Verbindungen, die unerwünscht sind. Besonders in den Phosgenierungsprodukten von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten wird ein hoher Gehalt an diesen Produkten beobachtet. Die chemische Natur dieser Produkte ist sehr verschieden und wird analytisch durch die Bestimmung des Gehaltes an hydrolysierbarem Chlor erfaßt. Ein Teil dieser Verbindungen erweist sich unter den Herstellungsbedingungen als relativ stabil und verbleibt auch nach einer Destillation in den Isocyanaten. Er beeinflußt die Stabilität, Farbhaltung und andere Eigenschaften der rohen Isocyanate ungünstig.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Möglichkeiten zur Entfernung der chlorhaltigen Verbindungen zu finden. So werden in den Patentschriften DE 1138040, DE 1286025, NL 6411863, US 3264336, DE 2210607 Behandlungen mit Metallen, Metalloxiden und Metallsalzen beschrieben. Diese Verfahren führen zu einer Reihe von technologischen Schwierigkeiten, die die Abtrennung der Metalle bzw. Metallverbindungen aus den Isocyanaten oder die beschränkte Verwendbarkeit von metallhaltigen Isocyanaten bzw. metallhaltigen Destillationsrückständen betreffen.

Ähnliche Beschränkungen findet man auch bei der Verwendung anderer Zusätze, wie Imidazol (GB 1347647), Schwefelsäure und deren Ester (GB 1459691) und Arylsulfonsäuren und deren Ester (GB 1458747).

Aus der Patentschrift DE 1240849 ist bekannt, den Gehalt an hydrolysierbarem Chlor durch eine in bestimmter Weise durchgeführte Chloridhydrolyse zu beseitigen. In der DE 2316028 werden zum gleichen Zwecke Ameisensäure und Formamide empfohlen, allerdings nur für eine Anwendung bei Toluylendiisocyanat geprüft.

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß kurzzeitige thermische Behandlungen zwar die Sedimentbildung unterdrücken, aber nur unwesentlich den Gehalt an chlorhaltigen Verbindungen reduzieren. In der Regel wird aber nur der Gehalt an leichtspaltbaren Chlorverbindungen vermindert, der analytisch als Acidität erfaßt wird (vgl. FR 1411934, GB 1015977, US 3274225).

Die Wirksamkeit der Temperaturbehandlungen kann verbessert werden, wenn gleichzeitig mit Inertgas gestrippt wird (US 3219678, BE 659740, GB 1080717, US 3156950, GB 1362708, US 3857871, GB 1114690, DD 118105, GB 1384065, US 4118286).

Hierbei wird vorzugsweise der Gehalt an leichtspaltbaren Chlorverbindungen vermindert, die analytisch als Acidität erfaßt werden.

Es ist weiterhin bekannt, Isocyanate durch spezielle Destillationstechniken (DE 2631168) oder Kristallisationsverfahren (DE 1950101, DE 2322574, DE 1938384 und DE 2532722) zu reinigen.

Es wird deutlich, daß die Verfahren des Standes der Technik eine Reihe von prinzipiellen Nachteilen aufweisen, die vor allem die Wirksamkeit, die technologischen Aufwendungen, die Zugänglichkeit der empfohlenen Zusätze in den notwendigen Qualitäten sowie die Verwendbarkeit der Destillationsrückstände betreffen.

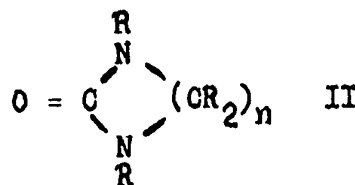
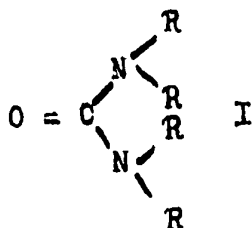
### Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt das Ziel zugrunde, nach einem ökonomischen Reinigungsverfahren aus Roh-Isocyanaten bei reduziertem Zeit- und Energieaufwand insbesondere den Gehalt an chlorhaltigen Verbindungen weitgehend zu minimieren.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung der Zielstellung die Aufgabe zugrunde, die möglichst vollständige wirksame Beseitigung von hydrolysierbaren Chlorverbindungen zu erreichen, um einen hohen Reinheitsgrad der Isocyanate durch deutliche Verbesserung der Kennwerte Acidität und hydrolysierbares Chlor zu gewährleisten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß chlorhaltige organische Isocyanate mit Tetraalkylharnstoffen der allgemeinen Strukturen I und II bei Temperaturen von 473 bis 513K gegebenfalls unter Durchleiten eines Inertgases und/oder in Gegenwart hochsiedender Lösungsmittel erhitzt werden.



Als Tetraalkylharnstoffe sind beliebige Stoffe mit Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder anderen Gruppen zu verwenden. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit geringer Kettenlänge, wie z. B. Methyl oder Äthyl. Geeignet sind auch heterocyclische Harnstoffe der Formel II (R = H, Alkyl, n = 2 - 4).

Es kann angenommen werden, daß tetrasubstituierte Harnstoffe mit chlorhaltigen Verbindungen in Isocyanaten reagieren, wobei niedrigsiedende chlorhaltige Reaktionsprodukte und andere Verbindungen entstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Behandlung beliebiger Isocyanate genutzt werden. Bevorzugtes Anwendungsgebiet sind jedoch Isocyanate, die thermisch schwer abbaubare sekundäre Carbamoylchloride enthalten können, wie Diphenylmethandiisocyanate und seine Mischungen mit homologen Polyisocyanaten.

Die zur Entfernung von chlorhaltigen Verbindungen notwendige Menge an tetrasubstituierten Harnstoffen liegt zwischen 0,001 bis 1 Massenanteilen in Prozent, bevorzugt zwischen 0,02 bis 0,4 Massenanteilen in Prozent. Man wählt in der Regel die kleinste notwendige Menge, um Verluste an Isocyanaten oder starke Viskositätsänderungen zu vermeiden. Die kleinste notwendige Menge ergibt sich aus den molaren Verhältnissen an schwer hydrolysiertbaren Chlorverbindungen zu den erfindungsgemäßen tetrasubstituierten Harnstoffen, das zwischen 10 und 1 liegen sollte.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff nicht beeinträchtigt, sondern in seiner Wirksamkeit erhöht. Es empfiehlt sich deshalb, die Entfernung des enthaltenen oder gebildeten Chlorwasserstoffes durch Strippen mit Inertgas erst nach einer gewissen Behandlungszeit zu beginnen.

Die erfindungsgemäße Behandlung von chlorhaltigen Isocyanaten wird bei einer Temperatur von 473 bis 513K vorgenommen. Unter Umständen kann es günstig sein, nach einem bestimmten Temperaturprogramm zu verfahren. Die Behandlungszeit liegt nach herkömmlichen Verfahren z. B. für die Reinigung von Diphenylmethandiisocyanat bei 7 bis 10 Stunden. Gegenüber dem Stand der Technik erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit, z. B. 2 bis 6 Stunden für das oben genannte Diisocyanat.

Der katalytische Abbau von Chlorverbindungen kann durch die Bestimmung von Acidität und hydrolysierbarem Chlor verfolgt werden. Es ist auch möglich, den Abbau spezieller Chlorverbindungen mit spektroskopischen Methoden zu verfolgen (NMR, GC-MS).

Der erfindungsgemäße Effekt von tetrasubstituierten Harnstoffen war insofern überraschend, da bekannt ist, daß tetrasubstituierte Harnstoffe mit Isocyanaten zu Guanidinen und anderen Produkten abreagieren.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich alle Reaktortypen des Standes der Technik, in denen Temperaturen von 473 bis 513K erreicht werden. Wenn die Behandlung und das anschließende Entfernen der leichtsiedenden Chlorverbindungen in einem Apparat realisiert werden sollen, können zum Beispiel begasbare Rührkessel, Blasenbettkolonnen oder Berieselungskolonnen eingesetzt werden. Bei Trennung der beiden Prozeßstufen sind für die Spaltreaktionen auch Strömungsreaktoren, wie Rohrbündelwärmeüberträger, Doppelmantelrohre und andere verwendbar. Nach entsprechender Verweilzeit in diesen Reaktoren erfolgt das Austreiben der Spaltprodukte in einem nachgeschalteten Apparat. Nach der Reinigung wird das Isocyanat je nach Typ und Verwendungszweck entweder destillativ verarbeitet oder auf Temperaturen von ca. 293 bis 333K abgekühlt, um eine Sedimentationsstabilität zu erreichen.

Die erfindungsgemäßen Isocyanate werden für die Herstellung von Diisocyanaten und gegebenenfalls nach Destillations- und Mischprozessen als hochwertige Isocyanatkomponente für Polyurethansysteme eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet insbesondere die Möglichkeit der Herstellung von hochreinem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, das nach der Behandlung aus Reaktionsmischung abdestilliert werden kann. Eine Verwendung des Destillationsrückstandes ist dabei möglich. Weitere Möglichkeiten der Anwendung bestehen in der Reinigung von Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanaten, Toluylendiisocyanat und und anderer technischer Isocyanate.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel 1

250g Diphenylmethandiisocyanat, enthaltend 0,077 Massenanteile in Prozent hydrolysierbares Chlor und eine Acidität von 0,037 Massenanteile in Prozent werden bei 498K 2 Stunden mit 0,2g Tetramethylharnstoff behandelt. Anschließend werden im Verlaufe von 1 Stunde bei 498K die leichtflüchtigen Chlorverbindungen unter Durchleiten von Stickstoff entfernt. Es verbleibt ein Produkt mit 0,0076 Massenanteile in Prozent hydrolysierbarem Chlor und 0,0010 Massenanteile in Prozent Acidität.

#### Ausführungsbeispiel 2

250g Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat mit ca. 70 Massenanteilen in Prozent Diphenylmethandiisocyanat, enthaltend 0,375 Massenanteile in Prozent hydrolysierbares Chlor und 0,105 Massenanteile in Prozent Acidität, werden bei 498K unter Durchleiten von Stickstoff 30 min mit 0,25g Tetramethylharnstoff behandelt. Nach dem Abkühlen erhält man ein Polyisocyanat mit folgenden Daten: 0,151 Massenanteile in Prozent hydrolysierbares Chlor, 0,009 Massenanteile in Prozent Acidität,  $\eta = 180 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (20°C).

**Ausführungsbeispiel 3**

Man verfährt wie im Beispiel 2, verwendet aber

a) 0,25 g N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenylharnstoff

b) 0,25 g N,N'-Dibutyl-imidazolidon-2.

Es werden erhalten:

hydrolysierbares Chlor: a) 0,248 Massenanteile in Prozent

b) 0,137 Massenanteile in Prozent

Acidität: a) 0,011 Massenanteile in Prozent

b) 0,012 Massenanteile in Prozent