

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 595 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 / 333 840 2	(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)	Reinigungsverfahren organischer Isocyanate von hydrolysierbaren Chlorverbindungen
------	--

(55) organische Isocyanate; Diphenylmethandiisocyanat; Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat; chlorhaltige Verunreinigungen; Reinigung; Strippen mit Inertgas; thermische Behandlung; tertiäre Alkohole oder ihre Carbaminsäureester als Zusätze

(57) Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren organischer Isocyanate von hydrolysierbaren Chlorverbindungen, 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 tertiären Alkoholen oder ihren Carbaminsäureestern bei einer Temperatur von 433 bis 513 K einer thermischen Behandlung ausgesetzt. Die entstandenen leichtflüchtigen Chlorverbindungen werden anschließend durch Strippen mit Inertgas entfernt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Reinigungsverfahren organischer Isocyanate von hydrolysierbaren Chlorverbindungen durch thermische Behandlung und Strippen mit Inertgas und/oder hochsiedender Lösungsmittel bei Temperaturen von 433 bis 513 K, **dadurch gekennzeichnet**, daß organische Isocyanate mit tertiären Alkoholen oder Carbaminsäureestern von tertiären Alkoholen, die der 0,05- bis 10fachen Menge bezüglich des Gehaltes an hydrolysierbarem Chlor entspricht, thermisch behandelt werden.
2. Reinigungsverfahren organischer Isocyanate von hydrolysierbaren Chlorverbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß tertiäres Butanol oder deren Carbaminsäureester, das der 0,5- bis 10fachen Menge bezüglich des Gehaltes an hydrolysierbarem Chlor entspricht, unter Durchleiten eines Inertgases und/oder in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels thermisch behandelt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate, 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 Polyurethankunststoffen.

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 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 und DE 2210607 Behandlungen mit Metallen, Metalloxiden und Metallsalzen beschrieben. Diese Verfahren führen zu einer Reihe von technologischen Schwierigkeiten, die die Abtrennung der Metalle und 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 dabei 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 und/oder inerten Lösungsmitteln gestrippt wird (US 3219678, DE 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 Destillations-techniken (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 tertiären Alkoholen oder Carbaminsäureestern von tertiären Alkoholen bei Temperaturen von 433 bis 513K gegebenenfalls unter Durchleitung eines Inertgases und/oder in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels thermisch behandelt werden.

Als tertiäre Alkohole sind beliebige Stoffe mit Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl und entsprechenden heterocyclischen Substituenten vorwiegend solche mit aliphatischen Substituenten einzusetzen. Ganz besonders bevorzugt sind tertiäres Butanol und die davon abgeleiteten Carbaminsäureester.

Die erfindungsgemäße Wirkung von tertiären Alkoholen und deren Carbaminsäureester auf die Senkung des Gehaltes an chlorhaltigen Verbindungen war überraschend, da eine direkte Reaktion dieser Stoffe mit chlorhaltigen Verbindungen nicht bekannt ist. Es kann angenommen werden, daß durch Dehydratisierung gebildetes Wasser oder Thermolyseprodukte der Carbonate die erfindungsgemäße Senkung des Chlorgehaltes bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Behandlung beliebiger organischer Isocyanate benutzt werden, bevorzugtes Anwendungsgebiet sind jedoch Isocyanate, die thermisch schwer abbaubare sekundäre Carbamoylchloride enthalten, wie Diphenylmethandiisocyanat und seine Mischungen mit Homologen.

Die Menge an tertiären Alkoholen beziehungsweise deren Carbaminsäureester richtet sich nach dem Gehalt an hydrolysierbaren Chlorverbindungen im Isocyanat. Man wählt im allgemeinen die 0,05- bis 10fache Menge bezüglich des Gehalts an hydrolysierbarem Chlor. Vorzugsweise wird die kleinste notwendige Menge eingesetzt, um Ausbeuteverluste zu vermeiden. Die Zugabe der tertiären Alkohole und/oder deren Carbaminsäureester kann bei Temperatur zwischen 293 und 513K in vielfältiger Weise erfolgen. Tert.-Butanol ist vorzugsweise bei Temperaturen unter 353K beizumischen, kann aber auch über einen Inertgasstrom bei höheren Temperaturen zudosiert werden. Für Carbaminsäureester sind beliebige Temperaturen anwendbar. Eine spezielle Variante ist die Zugabe eines flüssigen Diisocyanat-tert.-Butanol-Reaktionsproduktes, die auch kontinuierlich erfolgen kann.

Die erfindungsgemäße Behandlung von chlorhaltigen Isocyanaten wird bei einer Temperatur von 433 bis 513K vorgenommen. Unter Umständen kann es günstig sein nach einem bestimmten Temperaturprogramm zu verfahren. Die Behandlungszeit liegt zum Beispiel bei Diphenylmethandiisocyanat nach herkömmlichen Verfahren zwischen 7 und 10 Stunden. Gegenüber dem Stand der Technik erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit. Sie liegt im allgemeinen zwischen 0,2 und 6 Stunden.

Bei einer Temperatur von 498K kann mit einer Behandlungszeit von 0,2 bis 3 Stunden gerechnet werden.

Der katalytische Abbau von Chlorverbindungen kann durch die Bestimmung von Acidität und hydrolysierbarem Chlor verfolgt werden. Es ist auch möglich, den Abbau spezieller Chlorverbindungen durch spektroskopische Methoden, zum Beispiel der NMR-Spektroskopie zu ermitteln.

Gegenüber den meisten Verfahren des Standes der Technik bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß die verwendeten Zusätze in den behandelten Isocyanaten verbleiben können. Aus der Reaktionsmischung können dann gegebenenfalls hochreine Diisocyanate, zum Beispiel Diphenylmethandiisocyanat, abdestilliert werden, wobei auch eine Weiterverwendung der Destillationsrückstände möglich ist.

Zur Ausführung der erfindungsgemäßen Behandlung eignen sich alle Reaktortypen des Standes der Technik, in denen Temperaturen von 433 bis 513K erreicht werden. Wenn die Spaltreaktion und das anschließende Abstreifen der leichtsiedenden Chlorverbindungen in einem Apparat realisiert werden sollen, können zum Beispiel begaste Rührkessel, Blasenbettkolonnen oder Berieselungskolonnen eingesetzt werden. Bei Trennung beider Prozessstufen sind für die Spaltreaktionen auch Strömungsreaktoren, wie Rohrbündelwärmeüberträger, Doppelmantelrohre und andere verwendbar. Nach entsprechenden Verweilzeiten in diesen Reaktoren erfolgt das Austreiben der Spaltprodukte in einem nachgeschalteten Apparat. Nach der Reinigung wird das Isocyanat je nach Typ und Verwendung entweder destillativ verarbeitet oder auf Temperaturen von ca. 293 bis 333K abgekühlt, um einer Sedimentation vorzubeugen. Die erfindungsgemäß behandelten Isocyanate werden für die Herstellung von Diisocyanaten und gegebenenfalls nach Destillation- und Mischprozessen als hochwertige Isocyanatkomponente für Polyurethansysteme eingesetzt. Besonders geeignet ist das Verfahren für aromatische Isocyanate, wie Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat und Toluylendiisocyanate. Die Erfindung wird durch nachfolgende Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

300g rohes Diphenylmethandiisocyanat, enthalten 0,077 Masseanteile in % hydrolysierbares Chlor und einer Acidität von 0,037 Masseanteilen in % wird mit 0,16g tert.-Butanol bei einer Temperatur von ca. 323K versetzt und anschließend 60min bei 473K und nachfolgend 60min bei 498K unter Durchleiten von Stickstoff behandelt. Nach dieser Behandlung werden folgende Chlorwerte erhalten:

hydrolysierbares Chlor: 0,0164 Masseanteile in %,
Acidität: 0,0035 Masseanteile in %, r
NCO: 31,87 Masseanteile in %.

Nach der Destillation im Vakuum fällt ein reinweißes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit

0,0028 Masseanteile in % hydrolysierbares Chlor und
0,0003 Masseanteile in % Acidität an.

Ausführungsbeispiel 2

300g Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat mit ca. 48 Masseanteilen in % Diphenylmethandiisocyanat, enthaltend 0,437 Masseanteile in % hydrolysierbares Chlor und 0,076 Masseanteile in % Acidität wird mit 0,4g tert.-Butanol versetzt und unter Durchleiten von Stickstoff 30min auf 498K erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein Polyisocyanat mit folgenden Daten erhalten:

0,26 Masseanteile hydrolysierbares Chlor,
0,010 Masseanteile Acidität,
NCO: 30,80 Masseanteile in %.

Ausführungsbeispiel 3

300g Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat mit ca. 70 Masseanteile in % Diphenylmethandiisocyanat, werden bei 313K mit 1,64g tert.-Butanol versetzt und dann 45 min bei 498K unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt.

Man erhält ein Polyisocyanat mit folgenden Daten:

0,087 Masseanteile in % hydrolysierbares Chlor,
0,008 Masseanteile in % Acidität,
NCO: 29,87 Masseanteile in %.

Die Ausgangswerte waren:

0,375 Masseanteile in % hydrolysierbares Chlor,
0,105 Masseanteile in % Acidität.