

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. März 2009 (05.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/027418 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 263/10 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)
C07C 263/20 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2008/061188
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
27. August 2008 (27.08.2008)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
07115380.3 31. August 2007 (31.08.2007) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** RUMPF, Bernd [DE/DE]; Arthur Geiss Str. 30, 68766 Hockenheim (DE). BOCK, Michael [DE/DE]; St.-Martin-Str. 29, 67152 Ruppertsberg (DE). FIENE, Martin [DE/DE]; Im Brühl 20, 67150 Niederkirchen (DE). STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



WO 2009/027418 A1

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF ISOCYANATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing polyisocyanates, comprising the following steps: a) amines are reacted with phosgene; b) hydrogen chloride, excess phosgene, and, if necessary, the solvent are separated from the reaction mixture; c) the liquid mixture from step b) is separated into a liquid and a gaseous phase; d) the gaseous phase from step c) is processed into the polyisocyanate.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend die Schritte a) Umsetzung von Aminen mit Phosgen, b) Abtrennung von Chlorwasserstoff, überschüssigem Phosgen und gegebenenfalls des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch, c) Trennung des flüssigen Gemisches aus Schritt b) in eine flüssige und eine gasförmige Phase, d) Aufarbeitung der gasförmigen Phase aus Schritt c) zum Polyisocyanat.

Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

Beschreibung

- 5 Di- und polyfunktionelle Isocyanate, im folgenden auch als Polyisocyanate bezeichnet, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder Hexamethylen-diisocyanat (HDI) sind wertvolle Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Polyurethanen.
- 10 Di- und Polyisocyanate sowie deren Herstellung sind seit langem bekannt und vielfach beschrieben. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten wie TDI, MDI, IPDI oder HDI beruhen zumeist auf einer Phosgenierung des entsprechenden Amins mit einer nachfolgenden Abtrennung des Chlorwasserstoffs und des überschüssigen Phosgens. Das Roh-Isocyanat/Lösungsmittelgemisch wird dann einer mehrstufigen
- 15 Aufarbeitung unterzogen, um das Lösungsmittel sowie störende Leicht- und Schwersieder abzutrennen. Als Lösungsmittel für die Herstellung der Isocyanate werden vorzugsweise chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol oder Benzol eingesetzt. Verschiedene, großtechnisch ausgeübte Verfahren zur Herstellung von
- 20 Isocyanaten sind beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie beschrieben.

- Nachteilig an der zuvor beschriebenen Vorgehensweise ist aber, dass im Verlaufe der Destillation des Reinproduktes vergleichsweise große Verweilzeiten vorliegen, wodurch
- 25 eine Schwersiederbildung aus dem Wertprodukt gefördert wird. Weiterhin gelangen im Rahmen der zuvor beschriebenen Vorgehensweise bereits in der Reaktion entstandene, hochsiedende Nebenprodukte in die Aufarbeitung, wodurch eine weitere Schwersiederbildung aus dem Wertprodukt Isocyanat gefördert wird.
- 30 Dementsprechend beträgt die Ausbeute beispielsweise im Verfahren zur Herstellung von TDI aus Toluyldiamin (TDA) zumeist nur etwa 95%.

- Diese Nebenkomponenten haben die Eigenschaft, mit den Isocyanaten zu reagieren und somit den Anteil von Isocyanaten in einem Isocyanat / Nebenproduktgemisch zu
- 35 reduzieren. Die schwere Handhabbarkeit und die typische Zusammensetzung eines solchen Rückstands wird beispielsweise in DE 102 60 093 A1 benannt.

- In WO 2004/0456759 A1 wird beispielsweise die zweistufige Abtrennung von Isocyanaten aus einem Isocyanat/Schwersiedergemisch (Strom 1) beschrieben. Die Ströme
- 40 2 (Sumpf) und 3 (Destillat) werden im Gewichtsverhältnis 20:1 bis 1:1 aufgeteilt. D.h. es werden höchstens 50% des Stromes 1 über Sumpf gezogen. Die Lösung wird aufkonzentriert, in einen Knetter gepumpt, und dort weiter eingedampft.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten zu entwickeln, das mit einer hohen Ausbeute betrieben werden kann und das insbesondere die bei der Aufarbeitung des rohen Isocyanatgemisches resultierenden Ausbeuteverluste vermeidet.

5

Es wurde nun erstaunlicherweise gefunden, dass die genannten Ausbeuteverluste wirksam vermindert werden können, wenn man die bereits im Roh-Isocyanatgemisch vorliegenden, schwersiedenden Verbindungen wie z. B. Harnstoffe und seine durch Phosgenierung entstandenen Folgeprodukte, d.h. Carbodiimide, Isocyanurate, Uretidione vor oder während der eigentlichen Destillationssequenz zur Abtrennung des Lösungsmittels und der Leichtsieder mit einem geeigneten Apparatekonzept abtrennt. Des weiteren wurde gefunden, dass durch eine geeignete Voreindampfung Teile der schwersiedenden, das Isocyanat enthaltenden Komponenten in das Isocyanat zurückgespalten werden können, wodurch einerseits Ausbeuteverluste über Sumpf wirksam vermindert werden können, andererseits aber, entgegen der bisherigen Lehre, das Sumpfprodukt selbst bei hohen Abdampfraten fließfähig und damit gut förderbar bleibt. Weiterhin wird dadurch vermieden, dass sich monomeres Isocyanat bei der Aufarbeitung an die schwersiedenden Verbindungen anlagert und dadurch die Ausbeute reduziert wird.

10

15

20

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend die Schritte

25

- a) Umsetzung von Aminen mit Phosgen,
- b) Abtrennung von Chlorwasserstoff, überschüssigem Phosgen und gegebenenfalls des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch,
- c) Trennung des flüssigen Gemisches aus Schritt b) in eine flüssige und eine gasförmige Phase,
- d) Aufarbeitung der gasförmigen Phase aus Schritt c) zum Polyisocyanat.

30

Schritt c) kann in allen hierzu bekannten Vorrichtungen durchgeführt werden.

35

So eignen sich zur Schwersiederabtrennung aus Wertprodukten, wie in Schritt c) durchgeführt, ein- oder mehrstufige Verdampfungsschritte. In US 3140305 ist beispielsweise die Verwendung eines Dünnschichtverdampfers zur Abtrennung der in der Reaktion entstandenen Schwersieder beschrieben. Nachteilig am beschriebenen Verfahren ist jedoch das vergleichsweise aufwendige und in der Anschaffung sowie im Betrieb, beispielsweise aufgrund von erhöhtem Instandhaltungsbedarf, kostenintensive Apparatekonzept. Denkbar ist beispielsweise auch der Einsatz von Fallfilmver-

40

dampfern. Allerdings ist bei Einsatz eines Fallfilmverdampfers zu erwarten, dass der Anteil an Nebenprodukten aufgrund des erforderlichen Betriebes des Apparates mit einem Umpumpkreis und der daraus resultierenden Verweilzeiten deutlich größer als in einem Dünnschichtverdampfer ist. Weiterhin können Fallfilmverdampfer nur bis zu ge-
5 wissen Grenzviskositäten betrieben werden, sodass die Menge an Sumpfprodukt und damit der Verlust an Isocyanaten deutlich größer sein wird.

Die genannten Nachteile können durch den Einsatz eines Wendelrohrverdampfers vermieden werden.

10

Vorzugsweise wird Schritt c) daher in einem Wendelrohrverdampfer durchgeführt. Der Wendelrohrverdampfer wird beispielsweise in DE 198 27 852 A1, sowie in Chem. Ing. Tech (68), 1996, S. 706-710, beschrieben. Der Wendelrohrverdampfer ist ein ge-
wendeltes Rohr mit mehreren Windungen, in dem die Aufkonzentrierung einer Lösung
15 durch Beheizung des Rohres von außen durchgeführt wird. Am Eintritt wird durch Überhitzung des Zulaufs und Entspannung ein zweiphasiges Gemisch in den Wendelrohrverdampfer gegeben. Durch die Verdampfung im gewendelten Rohr wird schnell eine zweiphasige Strömung hoher Strömungsgeschwindigkeit erzeugt, wodurch sehr hohe Wärmeübergangskoeffizienten erzielt werden können. Weiterhin wird, bedingt
20 durch die hohen Scherkräfte an der Wand, eine weitgehende Selbstreinigung des Rohres erzielt. Die Verweilzeit im Apparat ist sehr gering. Am Austritt wird die Zweiphasenströmung in einem Abscheider, beispielsweise Schwerkraftabscheider oder Zentrifugalabscheider, getrennt.

25 Der Druck nach dem Apparat für Schritt c), das heißt im Abscheider, beträgt vorzugsweise 5 bis 200 mbar, insbesondere 5 bis 30 mbar.

Die Temperatur am Austritt des Apparats für Schritt c), das heißt im Abscheider, beträgt vorzugsweise 100 bis 300 °C, insbesondere 130 bis 250 °C.

30

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Gemisch aus Schritt b) vor dem Schritt c) unter Druck vorgewärmt und bei Eintritt in den Apparat für Schritt c) entspannt. Dies erfolgt in einem Apparat, der im folgenden als Vorwärmer bezeichnet wird. Der Vorwärmer ist vorzugsweise ein Wär-
35 me austauscher. Als Vorwärmer eignen sich beispielsweise Rohrbündelapparate, Plattenapparate, Spiralwärmeübertrager oder Doppelrohrapparate. Die Auswahl, Auslegung sowie die Bauweise derartiger Apparate ist dem Fachmann bekannt.

Die Beheizung des Vorwärmers und des Wendelrohrverdampfers kann mit Dampf erfolgen, ebenso ist die Beheizung mit Wärmeträgern wie z. B. Thermalölen denkbar.
40 Weiterhin ist auch eine im Gesamtprozess wärmeintegrierte Fahrweise denkbar.

Die Bedingungen im Vorwärmer sollten dabei so gewählt werden, dass an keiner Stelle im Vorwärmer Verdampfung eintritt. Beim Eintritt des überhitzten Gemisches aus dem Vorwärmer in den Apparat von Schritt c) wird dieses entspannt, wodurch ein zweiphasiges Gemisch entsteht. Dieses wird dem Apparat aus Schritt c) zugeleitet und dort
5 durch weitere Wärmezufuhr eingedampft. Insbesondere bei Verwendung eines Wendelrohrverdampfers kann durch Wahl der Geometrie, des Gesamtmenenstromes und des Gasanteiles nach der Entspannung im Rohr eine wellige Filmströmung eingestellt werden. Dadurch kommt es zu einer intensiven Durchmischung des Flüssigkeitsfilmes, sodass Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Film wirksam
10 abgebaut werden. Weiterhin liegen hohe Schubspannungen im Bereich der Wand vor, sodass der Aufbau von Belägen an den beheizten Wänden wirkungsvoll vermieden wird.

Die zu erreichende Abdampftrate und damit die Konzentration des Wertproduktes im Sumpfprodukt wird üblicherweise durch die Wahl der Beheizungstemperatur und des Druckes am Austritt von Schritt c), vorzugsweise im Abscheider, festgelegt und kann beispielsweise durch Versuche ermittelt werden.

Nach dem Schritt c) werden Dampf und Flüssigkeit voneinander getrennt. Dies kann beispielsweise in einem nachgeschalteten Abscheider geschehen. Die Brüden können beispielsweise in einem dem Abscheider nachgeschalteten Kondensator kondensiert und dem Schritt d), insbesondere der Reindestillation, zugeleitet werden. Dort wird die Mischung zum reinen Isocyanat aufgearbeitet.

25 Prinzipiell ist es ebenso möglich, die Brüden ohne weiteren Kondensationsschritt direkt in die Reindestillation von Schritt d) zu überführen.

Der Austrag des je nach Abdampftrate viskosen Sumpfproduktes von Verfahrensschritt c) kann beispielsweise mit Hilfe von großmauligen Zahnradpumpen erfolgen

30

Zumeist kann, je nach erzielter Abdampftrate, das Sumpfprodukt, das heißt die flüssige Phase, noch Isocyanat und rückspaltbare Anteile des Isocyanats, das sind insbesondere an den hochmolekularen Rückstand kovalent gebundene Uretidione und Uretonimine, enthalten. Die dadurch entstehenden Ausbeuteverluste können dadurch reduziert werden, dass man das Sumpfprodukt thermisch behandelt, insbesondere in
35 einem weiteren Eindampfschritt behandelt. Dies kann beispielsweise durch eine erneute Eindampfung in einem Wendelrohrverdampfer erfolgen. Denkbar ist auch der Einsatz von mechanisch gewischten Apparaten wie Dünnschichtverdampfern oder Kurzwegverdampfern. Dabei kann es erforderlich sein, dem erhaltenen Rückstand
40 bzw. dem Sumpfprodukt aus der ersten Eindampfstufe Fließhilfsmittel zuzusetzen. So beschreibt DE 41 42 769 A1 den Einsatz von Bitumen und DE 41 27 514 A1 den Einsatz von MDI oder PMDI als Fließhilfsmittel. Ebenso sind hier die sogenannten List-

- Knetter bzw. List-Entgaser grundsätzlich denkbar. Gegebenfalls kann zwischen oder nach einem oder beiden Eindampfschritten ein Verweilzeitraum, beispielsweise ein Behälter, Schaufeltrockner, Rührkessel, Rohrreaktor, Wendelrohrverdampfer, Wärmetauscher, Kolonnensumpf, Extruder oder Knetter, insbesondere ein Wendelrohrverdampfer, zur Förderung der Rückspaltung vorgesehen werden. Die Verweilzeit beträgt bei den vorbenannten Beispielen vorzugsweise 0,5-5 h bei Temperaturen von 120-250°C, insbesondere 159-240 °C. und Drücken je nach Fließhilfsmittel von 1 mbar - 10 bar.
- 5
- 10 Das Sumpfprodukt kann aus dem Verfahren ausgeschleust und einer Verwertung zugeführt werden. Dies ist jedoch weniger bevorzugt, da bei dieser Ausführungsform auch im Sumpfprodukt enthaltendes reines beziehungsweise aus diesem leicht rückgewinnbares Isocyanat mit ausgeschleust wird.
- 15 Die verbleibenden Sumpfprodukte, zumeist in polymer Form vorliegenden Carbodiimide und mehrkernige chlorierte Nebenprodukte, können beispielsweise deponiert oder verbrannt werden. Bevorzugt ist es möglich, sie in einem nächsten Schritt zum entsprechenden Amin zu hydrolysieren. Das zurückgewonnene Amin kann vorzugsweise in die Phosgenierung zurückgeführt oder mit Alkylenoxiden zu Polyetheralkoholen umgesetzt werden.
- 20

Wie beschrieben, kann das erfindungsgemäße Verfahren bei allen durch Phosgenierung hergestellten Isocyanaten angewandt werden. Bevorzugt wird es bei der Herstellung von Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder Hexamethylenendiisocyanat (HDI), insbesondere bei der Herstellung von TDI eingesetzt.

25

Das Grundprinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Wendelrohrverdampfers ist in allgemeiner Form in der Figur 1 dargestellt. Die Rohisocyanatlösung wird mittels einer Pumpe (1) in einen Vorwärmer (2) gefördert und dort unter Druck vorgewärmt. Dazu wird der Druck am Druckhalteventil (3) so eingestellt, das an keiner Stelle im Vorwärmer Verdampfung eintritt. Das zum Druck vor dem Wendelrohrverdampfer (4) überhitzte Gemisch wird am Druckhalteventil (3) entspannt, wodurch ein zweiphasiges Gemisch entsteht. Das Gemisch wird dem Wendelrohrverdampfer (4) zugeleitet und dort durch weitere Wärmezufuhr eingedampft. Dadurch kommt es zu einer intensiven Durchmischung des Flüssigkeitsfilmes, sodass Temperatur- und Konzentrationsgradienten im Film wirksam abgebaut werden. Weiterhin liegen hohe Schubspannungen im Bereich der Wand vor, sodass der Aufbau von Belägen an den beheizten Wänden wirkungsvoll vermieden wird. Die zu erreichende Abdampfrate und damit die Konzentration des Wertproduktes im Sumpfprodukt wird durch die Wahl der Beheizungstemperatur festgelegt und kann beispielsweise durch Versuche ermittelt werden. Im nachgeschalteten Abscheider (5) werden Dampf und Flüssigkeit

30

35

40

voneinander getrennt, die Brüden werden im Kondensator (6) kondensiert und nach dem Sammler (7) der Reindestillation zugeleitet.

Die Eindampfung erfolgt bei Drücken im Abscheider von 2 bis 100 mbar, bevorzugt bei
5 Drücken von 5 bis 30 mbar. Die Austrittstemperaturen aus dem Vorwärmer und dem
Wendelrohrverdampfer betragen 100 bis 300 Grad, bevorzugt 130 bis 250 Grad.

Die Abdampfrate (=Mengenstrom der Brüden bezogen auf den Mengenstrom des zu-
laufenden Stromes) beträgt bevorzugt 85 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis
10 98 Gew.-%.

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß):

15 TDI wurde aus TDA und Phosgen synthetisiert. Der Reaktionsaustrag enthielt 77%
TDI, 20% Chlorbenzol und 3% nicht verdampfbares Rückstand. Das Lösungsmittel
Toluol wurde in den Kolonnen K1 (Sumpftemperatur 160°C) und K2 (Sumpftemperatur
170 °C) in zwei Schritten über Kopf und TDI jeweils über Sumpf abgezogen. In der
20 Kolonne K3 (Sumpftemperatur 150°C) wurde TDI über Kopf genommen, die Schwer-
produkte konzentriert über Sumpf abgezogen und in einem Schaufeltrockner (List Re-
aktor) eingengt. Die Ausbeute des Verfahrens betrug 95 w/w % TDI. Die mittlere
Temperaturbelastung in den drei Kolonnensümpfen K1, K2 und K3 betrug 160°C bei
25 % Ausbeute durch die Temperaturbelastung und den damit verbundenen Ausbeutever-
lust durch Isocyanuratbildung verloren.

Die Viskosität des Sumpfes von K3 betrug bei 130°C ca. 800 mPas (25w% TDI)

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

30 TDI wurde wie in Beispiel 1 aus TDA und Phosgen synthetisiert. Der Reaktionsaustrag
enthielt 77% TDI, 20% Chlorbenzol und 3% nicht verdampfbares Rückstand. In einem
Wendelrohrverdampfer W1 wurden TDI und Lösungsmittel vor der K1 über Kopf ge-
zogen. Die Eindampfrate betrug 96,5%. Der Druck im Abscheider betrug 5 mbar. Die
35 Ausbeute des Verfahrens betrug jetzt 96, 2%. Die Viskosität des auf 80°C gekühlten
Sumpfproduktes betrug nur 400 mPas (20w% TDI) und war damit besser handhabbar.

Das Lösungsmittel wurde in den Kolonnen K1 und K2, die unter den Bedingungen wie
in Beispiel 1 beschrieben arbeiteten, wieder in zwei Schritten über Kopf und TDI über
40 Sumpf abgezogen. In der Kolonne K3, die ebenfalls unter den Bedingungen wie in Bei-
spiel 1 arbeitete, wurde TDI über Kopf genommen, und eine jetzt sehr geringe Menge
aus TDI und Schwerprodukt wurden konzentriert über Sumpf der K3 abgezogen und

zusammen mit dem Rückstand des Wendelrohrverdampfers in einem Schaufeltrockner (List Reaktor) eingeengt. In den Kolonnensämpfen der K1, K2 und K3 war die Konzentration an Nebenkomponenten so gering, dass keine nennenswerte ausbeutemindernde Schwerproduktbildung mehr auftrat.

5

Der Sumpf des Wendelrohrverdampfers wurde einem Knetreaktor (List Reaktor) bei 40 mbar und 240°C zugeführt. Die Verweilzeit betrug ca. 2-3 Stunden. Im Zulauf befanden sich 20% TDI und 80% Destillationsrückstand. Am Feststoffaustrag des Knetreaktors erhielt man lediglich einen Rückstand, der 40% der eingesetzten Menge enthielt. Der

10

Brüden enthielt mehr als 99 w/w% TDI.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

TDI wurde aus TDA und Phosgen wie in Beispiel 1 synthetisiert. Der Reaktionsaustrag enthielt 77% TDI, 20% Chlorbenzol und 3% nicht verdampfbares Rückstand.

15

Im Wendelrohrverdampfer W1 wurden TDI und Lösungsmittel über Kopf gezogen. Die Eindampftrate betrug 96,5%. Der Druck im Abscheider betrug 5 mbar. Die Ausbeute des Verfahrens betrug jetzt 96,2%. Die Viskosität des auf 80°C gekühlten Sumpfproduktes betrug nur 400 mPas (20w% TDI) und war damit besser handhabbar.

20

Das Lösungsmittel wurde in den Kolonnen K1 und K2, die unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben arbeiteten, wieder in zwei Schritten über Kopf und TDI über Sumpf abgezogen. In der Kolonne K3, die unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben arbeitete, wurde TDI über Kopf genommen, eine jetzt sehr geringe Menge aus TDI und Schwerprodukt wurden konzentriert über den Sumpf der K3 abgezogen und zusammen mit dem Rückstand des Wendelrohrverdampfers in einem Umlaufverdampfer mit Brüdenabscheider eingeengt. In den Kolonnensämpfen der K1, K2 und K3 war die Konzentration an Nebenkomponenten jetzt so gering, dass keine nennenswerte Schwerproduktbildung mehr auftrat.

25

30

Die Verweilzeit im Umlaufverdampfer betrug ca. 1,5 Stunden. Die Sumpftemperatur betrug 150°C. Im Zulauf befanden sich 20% TDI und 80% Destillationsrückstand. Der Rückstand wurde am Eingang des Verdampfers 1:1 w/w mit Dichlorbenzol verdünnt.

35

Am Kopf des Umlaufverdampfers wurde eine Mischung aus Dichlorbenzol und TDI abgezogen. Am Sumpf des Umlaufverdampfers wurde eine Mischung aus TDI und Rückstand abgezogen.

Durch die thermische Behandlung wurden 20-25 w/w % des Rückstands in TDI umgewandelt.

40

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

- 5 TDI wurde wie in Beispiel 1 aus TDA und Phosgen synthetisiert. Der Reaktionsauszug enthielt 77% TDI, 20% Chlorbenzol und 3% nicht verdampfenden Rückstand. Im Wendelrohrverdampfer W1 wurden TDI und Lösungsmittel über Kopf gezogen. Die Eindampftrate betrug 96,5%. Der Druck im Abscheider betrug 5 mbar. Die Ausbeute des Verfahrens betrug jetzt 96,2%. Die Viskosität des auf 80°C gekühlten Sumpfproduktes betrug nur 400 mPas (20w% TDI) und war damit besser handhabbar.
- 10 Das Lösungsmittel wurde in den Kolonnen K1 und K2, die unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben arbeiteten, wieder in zwei Schritten über Kopf und TDI über Sumpf abgezogen. In der Kolonne K3, die unter den Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben arbeitete, wurde TDI über Kopf genommen und eine jetzt sehr geringe
- 15 Menge aus TDI und Schwerprodukten wurde konzentriert über Sumpf abgezogen und zusammen mit dem Rückstand des Wendelrohrverdampfers in einem Umlaufverdampfer mit Brüdenabscheider eingeeengt. In den Kolonnensümpfen der Kolonnen K1, K2 und K3, war die Konzentration an Nebenkomponenten so gering, dass keine nennenswerten Schwerproduktbildungen mehr auftraten.
- 20 Die Verweilzeit im Umlaufverdampfer betrug ca. 1,5 Stunden. Die Sumpftemperatur betrug 150°C. Im Zulauf befanden sich 20% TDI und 80% Destillationsrückstand. Der Rückstand wurde am Eingang des V. 1:1 w/w mit Phtalsäuredibutylester verdünnt.
- 25 Am Kopf des Umlaufverdampfers wird TDI abgezogen. Am Sumpf des Umlaufverdampfers wurde eine Mischung aus TDI und Phtalsäuredibutylester abgezogen. Durch die thermische Behandlung wurden 20-25 w/w % des Rückstands in TDI umgewandelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend die Schritte
 - 5 a) Umsetzung von Aminen mit Phosgen,
 - b) Abtrennung von Chlorwasserstoff, überschüssigem Phosgen und gegebenenfalls des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch,
 - 10 c) Trennung des flüssigen Gemisches aus Schritt b) in eine flüssige und eine gasförmige Phase,
 - d) Aufarbeitung der gasförmigen Phase aus Schritt c) zum Polyisocyanat.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt c) in einem Wendelrohrverdampfer durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Schritt b) vor dem Schritt c) unter Druck vorgewärmt und bei Eintritt in den Appa-
20 rat für Schritt c) entspannt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck nach dem Apparat für Schritt c) im Abscheider 5 bis 200 mbar beträgt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck nach dem Apparat für Schritt c) im Abscheider 5 bis 30 mbar beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur am Austritt des Apparats für Schritt c) 100 bis 300 °C beträgt.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur am Austritt des Apparats für Schritt c) 130 bis 250 °C beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige Pha-
35 se aus Schritt c) kondensiert und in Schritt d) einer Destillation unterzogen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase aus Schritt c) thermisch behandelt wird.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in einem Verweilzeitraum durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass der Verweilzeitraum ein Behälter, Schaufeltrockner, Rührkessel, Rohrreaktor, Wendelrohrverdampfer, Wärmetauscher, Kolonnensumpf, Extruder oder Knetter ist
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in einem Wendelrohrverdampfer durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 120-250°C durchgeführt wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 150-240°C durchgeführt wird.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase aus Schritt c) einem Dünnschichtverdampfer oder Kurzwegverdampfer zugeführt wird.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Phase aus Schritt c) einer Hydrolyse zugeführt und das dort gewonnene Amin in Schritt a) zurückgeführt wird.
- 25 17. Verfahren nach Ansprüchen 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat.
18. Verfahren nach Ansprüchen 1-13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat Toluylendiisocyanat ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/061188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/056757 A (BASF AG [DE]; SOHN MARTIN [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; NEVEJANS FILIP) 8 July 2004 (2004-07-08) cited in the application the whole document	1-18
A	EP 1 717 223 A (BASF AG [DE]) 2 November 2006 (2006-11-02) claims; figures; examples	1-18
A	DE 198 27 852 A1 (BAYER AG [DE]) 30 December 1999 (1999-12-30) cited in the application the whole document	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*8* document member of the same patent family	
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">15 Dezember 2008</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">23/12/2008</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Zervas, Brigitte</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/061188

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2004056757	A	08-07-2004	AU 2003293872 A1	14-07-2004
			CN 1729166 A	01-02-2006
			DE 10260093 A1	01-07-2004
			EP 1575905 A1	21-09-2005
			JP 2006510693 T	30-03-2006
			KR 20050089053 A	07-09-2005
			MX PA05006056 A	16-08-2005
			US 2006089507 A1	27-04-2006
<hr/>				
EP 1717223	A	02-11-2006	NONE	
<hr/>				
DE 19827852	A1	30-12-1999	AU 4607699 A	10-01-2000
			BR 9911418 A	20-03-2001
			CA 2335577 A1	29-12-1999
			CN 1307497 A	08-08-2001
			WO 9967002 A1	29-12-1999
			EP 1094873 A1	02-05-2001
			ES 2221393 T3	16-12-2004
			JP 2002518551 T	25-06-2002
			US 6506281 B1	14-01-2003
			<hr/>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061188

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/056757 A (BASF AG [DE]; SOHN MARTIN [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; NEVEJANS FILIP) 8. Juli 2004 (2004-07-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	EP 1 717 223 A (BASF AG [DE]) 2. November 2006 (2006-11-02) Ansprüche; Abbildungen; Beispiele	1-18
A	DE 198 27 852 A1 (BAYER AG [DE]) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Dezember 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zervas, Brigitte

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004056757 A	08-07-2004	AU 2003293872 A1	14-07-2004
		CN 1729166 A	01-02-2006
		DE 10260093 A1	01-07-2004
		EP 1575905 A1	21-09-2005
		JP 2006510693 T	30-03-2006
		KR 20050089053 A	07-09-2005
		MX PA05006056 A	16-08-2005
		US 2006089507 A1	27-04-2006
		EP 1717223 A	02-11-2006
DE 19827852 A1	30-12-1999	AU 4607699 A	10-01-2000
		BR 9911418 A	20-03-2001
		CA 2335577 A1	29-12-1999
		CN 1307497 A	08-08-2001
		WO 9967002 A1	29-12-1999
		EP 1094873 A1	02-05-2001
		ES 2221393 T3	16-12-2004
		JP 2002518551 T	25-06-2002
		US 6506281 B1	14-01-2003