



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 60 093 A1 2004.07.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 60 093.7

(51) Int Cl.⁷: C07C 263/20

(22) Anmeldetag: 19.12.2002

B01D 3/00, C07C 263/10

(43) Offenlegungstag: 01.07.2004

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Sohn, Martin, Dr., 68229 Mannheim, DE; Stroefer, Eckhard, Dr., 68163 Mannheim, DE; Nevejans, Filip, Dr., St. Gillis-Waas, BE; Penzel, Ulrich, Dr., 01945 Tettau, DE; Pallasch, Hans-Jürgen, 67169 Kallstadt, DE; Sander, Michael, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Schwarz, Hans Volkmar, Dr., Baton Rouge, La., US; Mackenroth, Wolfgang, Prof. Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abtrennung von Isocyanaten aus einem Reaktionsgemisch**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in einem Reaktor und die nachfolgende Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus der den Reaktor verlassenden Reaktionsmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 1-950 mbar, bevorzugt 5-50 mbar, besonders bevorzugt 10-20 mbar, und einer Sumpftemperatur von 90-250°C, bevorzugt 120-170°C, besonders bevorzugt 130-150°C, durchgeführt wird, und daß der Rein-Isocyanat-Strom flüssig oder gasförmig bevorzugt in einem Seitenabzug der Kolonne abgenommen wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von Isocyanaten aus einem Reaktionsgemisch in der Herstellung von aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten. Bei den aromatischen Isocyanaten sind dies bevorzugt Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI), bei den aliphatischen Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorandiisocyanat (IPDI).

[0002] Die kontinuierliche Herstellung von organischen Isocyanaten durch Reaktion von primären organischen Aminen mit Phosgen ist vielfach beschrieben und wird im großtechnischen Maßstab durchgeführt (s. z.B. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 7 (Polyurethane), 3. neu bearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993)). Insbesondere die aromatischen Isocyanate TDI (Toluylendiisocyanat) und MDI (Methylendi(phenylisocyanat) bzw. PMDI (Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat) sowie die aliphatischen Isocyanate HDI (Hexamethylendi(phenylisocyanat) und Isophorandiisocyanat (IPDI) werden großtechnisch hergestellt.

[0003] Die Herstellung von Isocyanaten aus den entsprechenden Aminen durch Phosgenierung erfolgte bisher zumeist in Rührkesseln, wie beispielsweise in DE-A-1468445 beschrieben, in Rührkesselkaskaden, wie beispielsweise in DE-PS 844896 beschrieben, in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionssäulen oder Reaktionskolonnen, wie beispielsweise in WO 99/5428, und DE-A-2112181 beschrieben oder in ungefüllten Kolonnen. Oftmals ist eine Kreislauf-fahrweise erforderlich, um genügend Verweilzeit für einen vollständigen Umsatz bei begrenztem Reaktionsvolumen (Holdup) zu schaffen. Da die Reaktion von Amin und Phosgen in der Flüssigphase sehr schnell ist, wird für die erste Reaktionsstufe häufig ein Mischreaktor mit einer hohen Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstroms eingesetzt. Zu den bekannten Mischaggregaten gehören vor allem Düsen wie die Ringsschlitzdüse, Ringlochdüsen, Glattstrahlmischdüsen, Fächerstrahldüsen, Winkelstrahlkammerdüsen, Dreistromdüsen, Gegenstrommischkammern, Staudüsen und Venturi-mischdüsen.

[0004] Die Isocyanatsynthese erfolgt häufig in der ersten Stufe bei sehr tiefer und in der zweiten bei deutlich höherer Temperatur in einem Verweilzeitapparat. Dieses Verfahren wird häufig als Kalt-Heiß-Phosgenierung bezeichnet. Eine Beschreibung findet sich beispielsweise in W. Siefken, Liebigs Analen der Chemie 562 (1949), Seite 96. Zuerst wird bei tiefer Temperatur, zumeist bei 0°C oder Raumtemperatur, maximal 60°C, eine Suspension der Zwischenprodukte Carbamoylchlorid und Aminhydrochlorid hergestellt, die dann bei höheren Temperaturen, zumeist 100 bis 200°C, in einem Verweilzeitapparat zum Isocyanat umgesetzt wird. Solche zweistufige Verfahren werden in Ullmanns Enzyklopädie der

Technischen Chemie, Band 7 (Polyurethane), 3. neu bearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993), und beispielsweise in den Patentschriften DE 2058032, DE 2153268 und DE 2908703 beschrieben.

[0005] Als Verweilzeitapparate können die für die Herstellung der Isocyanate üblichen und bekannten, oben beispielhaft aufgeführten Reaktoren eingesetzt werden.

[0006] Die Herstellung der Isocyanate erfolgt zumeist in Lösung. Als Lösungsmittel für die Herstellung der Isocyanate werden vorzugsweise chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol oder aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Benzol, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Biphenyl, Ketone wie 2-Butanon, Methylisobutylketon, Ester wie Diethylisophthalate, Ethylacetat, Butylacetat, Nitrile wie Acetonitril, oder Sulfolan u.a. verwendet.

[0007] Nach erfolgter Reaktion wird das in der Regel leichter als das Isocyanat siedende Lösungsmittel vom Isocyanat und einem eventuellen Rückstand abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Im Falle von Toluylendiisocyanat (TDI) erfolgt anschließend eine destillative Abtrennung des Isocyanats vom Rückstand und eine Reindestillation des Isocyanats oder eine Reinigung durch Kristallisation. (wird im Falle von TDI u.a. von Wettbewerbern auch gemacht. Wir sollten nicht zu offensichtlich zeigen, daß wir Destillation ausüben). Es können außerdem weitere Trennoperationen durchgeführt werden, um im Falle von TDI, oder MDI das Isomerengemisch oder im Falle von MDI das Oligomerengemisch in einzelne Fraktionen mit unterschiedlicher Isomeren- und Oligomerenzusammensetzung zu erzeugen.

[0008] Das bei der Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten anfallende Gemisch aus Phosgen und Chlorwasserstoff, das noch mehr oder weniger große Mengen Lösungsmittel enthalten kann, wird in der Regel in den meist gasförmig anfallenden Chlorwasserstoff und ein in der Regel flüssig anfallendes Gemisch aus Phosgen und gegebenenfalls Lösungsmittel aufgetrennt. Das Phosgen bzw. Phosgen-Lösungsmittelgemisch wird dann in die Reaktion zurückgeführt.

[0009] In US 3410888 wird ein Verfahren zur Isolierung eines aromatischen Diisocyanats aus einer Reaktionsmischung beschrieben, wobei das Isocyanat zwei Phenylkerne besitzt und die Isocyanatgruppen an Kohlenstoffatomen unterschiedlicher Phenylkerne gebunden sind. Dies betrifft 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) sowie Mischungen dieser Isomere oder Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat (PMDI). Das dort beschriebene Verfahren umfaßt die Schritte erstens der Reaktion eines entsprechenden aromatischen Diamins mit Phosgen und der destillativen Abtrennung eines Teils des so hergestellten aromatischen Isocyanats im Zuge der Lö-

sungsmittelabtrennung, zweitens der Überführung des Destillationsrückstandes (Sumpfproduktes) in eine zweite Destillationseinrichtung, die als Gefäß ausgestaltet ist, über dessen innere Oberfläche der Rückstand als dünner Film verteilt ist und dessen Temperatur und Druck ausreichend sind, um eine Verdampfung des Isocyanats zu bewirken, und drittens der Entnahme des Dampfes aus dieser zweiten Destillationseinrichtung, der im wesentlichen reich an Isocyanat ist. Der Dampf wird kondensiert und das Isocyanat gelagert. Als mögliche Destillationseinrichtung werden beispielsweise Kletterfilmverdampfer oder Fallfilmverdampfer genannt. Das gewählte Lösungsmittel in der Isocyanatsynthese hat üblicherweise einen niedrigeren Siedepunkt als das Isocyanat, er ist bevorzugt mindestens 30°C niedriger. Bei einer kleineren Siedepunktsdifferenz wird allerdings in der Lösungsmittelabtrennung ein Teil des hergestellten Isocyanats zusammen mit dem Lösungsmittel mitabgetrennt. Daran schließt sich die Destillation des als Rückstand erhaltenen Rohisocyanats im Dünnschichtverdampfer an. Die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung hat den Vorteil, dass unerwünschte Mittelsieder, gegebenenfalls gefärbte Verunreinigungen oder Komponenten, deren Siedepunkt zwischen dem des Isocyanats und dem Lösungsmittel liegt, in der Lösungsmittelabtrennung mit abgetrennt werden. Die Mischung aus dem teilweise abgetrennten Isocyanat und dem Lösungsmittel wird dann wieder als Einsatzstoffstrom der Lösungsmittelabtrennung zugeführt, oder sie wird in einer separaten Verdampfung oder fraktionierten Destillation zur Aufkonzentration des Isocyanats zugeführt. Letzteres wird dann als Feed in die Lösungsmittelabtrennung rezykliert.

[0010] Nachteilig an diesem Verfahren ist die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung, die eine zusätzliche destillative Reinigung des Lösungsmittels erforderlich macht. Enthält das Lösungsmittel zur Herstellung der Aminlösung Isocyanat, bilden sich beim Vermischen von Amin und Lösungsmittel Harnstoffe, die als Feststoffe zum einen zu Verstopfung und zum anderen zu schlechter Produktqualität führen.

[0011] Bei der Herstellung von Isocyanaten im großtechnischen Maßstab in sogenannten Worldscale-Anlagen, das heißt Anlagen mit einer Kapazität von mindestens 160,000 Jahrestonnen Isocyanat, fallen große Mengen eines schwiersiedenden Rückstandes an, welcher schwierig zu handhaben und teuer in der Entsorgung ist. Der Rückstand besteht zumeist aus Nebenprodukten, die durch Oligomerisierung, Polymerisation oder durch unerwünschte Neben- und Folgereaktionen gebildet werden. Durch Minimierung der thermischen Belastung und der Verweilzeit in den Destillationskolonnen, insbesondere denen zur Abtrennung des Isocyanats aus dem Reaktionsgemisch und der Reindestillation des Isocyanats, ist daher eine signifikante Verminderung des Schwersiederanfalls möglich.

[0012] Es war somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem insbesondere in großtechnischen Anlagen die Abtrennung des Isocyanats aus dem Reaktionsgemisch und die Reindestillation des Isocyanats unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, daß der Schwerproduktanfall minimiert wird und das Isocyanat in guter Qualität anfällt.

[0013] Es wurde überraschenderweise ein Verfahren zur Abtrennung von Isocyanaten aus Reaktionsmischungen und Reindestillation der Isocyanate in großtechnischen Anlagen gefunden, bei welchem mit weniger Apparaten bei gleicher Reinheit des gewünschten Isocyanats ein geringerer Schwersiederanfall erreicht werden kann und das unten näher beschrieben ist.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, gegebenenfalls Abtrennung des verwendeten Lösungsmittels und der nachfolgenden Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus der Reaktionsmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 1–950 mbar, bevorzugt 5–50 mbar, besonders bevorzugt 10–20 mbar, und einer Sumpftemperatur von 90–250°C, bevorzugt 120–170°C, besonders bevorzugt 130–150°C, durchgeführt wird, und die Kolonne bevorzugt im Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit betrieben wird. Der Rein-Isocyanat-Strom wird bevorzugt flüssig oder gasförmig in einem Seitenabzug der Kolonne abgenommen.

[0015] Besonders geringer Schwerproduktanfall wird erzielt, wenn die Verweilzeit im Sumpf der Kolonne nicht größer als sechs Stunden, bevorzugt nicht größer als vier Stunden, bezogen auf den Sumpfabzug, ist.

[0016] Die Zuführung des Reaktionsgemisches erfolgt vorteilhaft im unteren Teil der Kolonne, bevorzugt kann die Kolonne auch nur mit einem reinen Verstärkungsteil ohne Abtriebsteil ausgestattet sein. Als Einbauten kommen die bekannten Einbauten von Destillations- und Rektifikationskolonnen zum Einsatz. Es kann u.a. eine Boden- oder eine Packungskolonne zum Einsatz kommen. Als Böden können beispielsweise Sieb-, Ventil-, Glocken- oder Dual-flowböden und bei Packungen z.B. Blech-, Gewebe- oder Gitterpackungen aller Art verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind Packungen, da sie einen geringen Druckverlust aufweisen. Füllkörperabschüttungen sind jedoch weniger geeignet, aber nicht prinzipiell ausgeschlossen. Als Packungstypen können beispielsweise Sulzer BX, Sulzer CY, Sulzer Mellapak, Sulzer Mellapak Plus, Montz A3, Glitsch 4A, Kühni Rombopak, und andere verwendet werden. Als Sumpfumlaufverdampfer können prinzipiell alle Arten von Verdampfertypen eingesetzt werden, wobei Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder Dünnschichtverdampfer besonders vorteilhaft sind,

da sich mit ihnen eine produktschonende Verdampfung realisieren läßt. Aus energetischen Gründen und um das Produkt zu schonen und so den Schwerproduktanfall zu minimieren, kann es vorteilhaft sein, der erfindungsgemäß verwendeten Kolonne eine ein- oder mehrstufige Verdampfung vorzuschalten. Auch eine Zwischenverdampfung ist vorteilhaft. Bei der Vorverdampfung wird der Flüssigkeitszulauf einem Verdampfer zugeführt und dadurch teilweise oder ganz verdampft. Der Dampf- und gegebenenfalls der verbliebene Flüssigkeitsstrom wird der Kolonne zugeführt. Bei einer Zwischenverdampfung wird die Flüssigkeit entsprechend von einem Boden oder Sammler der Kolonne entnommen und einem Wärmetauscher zugeführt. Sowohl die Vorverdampfung als auch die Zwischenverdampfung können ein- oder mehrstufig ausgeführt werden. Der Kopfkondensator kann extern gestaltet oder in die Kolonne integriert sein. Es können Rohrbündel- wie auch Plattenapparate zum Einsatz kommen.

[0017] Prinzipiell kann das verwendete Lösungsmittel noch in der Reaktionsmischung, die in die erfindungsgemäß verwendete Kolonne enthalten sein. Es ist jedoch vorteilhaft, zumindest einen Teil davon vorher abzutrennen. Dies kann beispielsweise in einer vorgeschalteten Kolonne oder einer ähnlichen Trenneinrichtung erfolgen.

[0018] Am Kopf der Kolonne fallen u.a. Chlorwasserstoff, Phosgen, Lösungsmittel, chlorierte Nebenprodukte und Inerte wie Stickstoff und Kohlendioxid an.

[0019] Das am Sumpfaustrag der Kolonne abgezogene Schwerprodukt enthält hochsiedende oligomere und polymere Verbindungen, typischerweise zu meist Harnstoffe, Polyharnstoffe, Isocyanurate, Uretdione, Carbodiimide sowie nicht vollständig abgetrenntes Isocyanat.

[0020] Wenn das ausgeschleuste Sumpfprodukt der Kolonne noch Isocyanat enthält, kann dieses vorteilhaft zur Gewinnung des im Rückstand noch verbliebenen Isocyanats in einem weiteren Apparat, bevorzugt einer Kolonne, bei einem Druck von 1–500 mbar, bevorzugt 5–25 mbar, und einer Temperatur von 100–225°C, bevorzugt 110–140°C, bis auf eine Konzentration von < 10 Gew.-% bezüglich des Feedstroms der ersten Kolonnen abgereichert werden. Der Sumpfaustrag dieser Kolonne kann noch einmal aufgearbeitet werden, um weiteres Rest-Isocyanat aus dem Schwerprodukt zu gewinnen. Alle so erhaltenen Isocyanatfraktionen können der ersten Kolonne zur Reinigung des Isocyanats wieder zugeführt werden.

[0021] Das erfindungsgemäß Verfahren eignet sich insbesondere für die Aufarbeitung von Toluylen-diisocyanat (TDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Prinzipiell können auch andere Isocyanate so gereinigt werden.

[0022] Besonders gut geeignet ist dieses Verfahren zur Herstellung von TDI. Gerade TDI neigt zur Ausbil-

dung von Schwerprodukten, die sehr schwierig zu handhaben sind und die unter Umständen die Verfügbarkeit von TDI-Anlagen mindern. Durch die erfindungsgemäß Ausgestaltung der Parameter der Kolonne zur Abtrennung des TDI kann die Ausbildung der Feststoffe merklich zurückgedrängt werden. Dieser Effekt macht sich besonders bei großtechnischen Anlagen mit einer Kapazität von mindestens 160,000 Jahrestonnen bemerkbar.

[0023] Die Erfindung soll an dem nachstehenden Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel:

[0024] Von einem Reaktionsaustrags aus der Synthese von Toluylen-diisocyanat (TDI) ausgehend von Toluylendiamin (TDA) und Phosgen, von dem das Lösungsmittel abgetrennt worden ist, wurde dem unteren Teil einer Destillationskolonne mit 50 mm Durchmesser zugeführt. Die Kolonne war mit 12 Schüssen Gitterpackung (Kühni Rombopak 9M, Länge eines Schusses 630 mm) gepackt. Die Sumpftemperatur betrug 145°C und der Kopfdruck 15 mbar abs. Als Verdampfer wurde ein Dünnschichtverdampfer eingesetzt. Die Zusammensetzung des Zulaufs (1,14 kg/h) war 1,1 kg/h (96,5 Gew.-%) TDI inklusive schwiersiedender TDI-Homologen, 0,02 kg/h (1,8 Gew.-%) Uretdion und 0,02 kg/h (1,8 Gew.-%) chlorierte Nebenprodukte sowie geringe Mengen Leichtsieder wie Chlorwasserstoff, Phosgen, und andere. An einem Seitenabzug der Kolonne wurden 1,0 kg/h (99,9 Gew.-%) TDI mit geringen Mengen (0,001 kg/h, 0,1 Gew.-%) chlorierter Nebenprodukte entnommen. Am Kopf der Kolonne wurden hinter dem Kopfkondensator, einem Rohrbündelapparat mit 13 Rohren, 0,018 kg/h Leichtsieder, vorwiegend Chlorwasserstoff und Phosgen, gasförmig entnommen und einer alkalischen Wäsche zur Vernichtung zugeführt. Das im Wärmetauscher anfallende Kondensat des Brüden wurde als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne gegeben. Am Sumpf der Kolonne wurden 0,12 kg/h entnommen und einer einstufigen Verdampfung, die bei 5 mbar und 115°C betrieben wurde, zugeführt. Es wurden 0,06 kg/h TDI dampfförmig entnommen, kondensiert und mit dem anderen, am Seitenabzug der ersten Kolonne gewonnen TDI, vereinigt. Der zurückbleibende teerartige Rückstand wurde der Verbrennung zugeleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in einem Reaktor und die nachfolgende Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus der Reaktionsmischung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abtrennung und Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 1–950 mbar, bevorzugt 5–50 mbar, besonders bevorzugt 10–20 mbar, und einer Sumpf temperatur von 90–250°C, bevorzugt 120–170°C, be

sonders bevorzugt 130–150°C, durchgeführt wird, und die Kolonne im Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit betrieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rein-Isocyanat-Strom in einem Seitenabzug der Kolonne flüssig oder gasförmig abgenommen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Sumpfprodukt der Kolonne noch Isocyanat enthält, welches in einem weiteren Apparat, bei einem Druck von 1–500 mbar, bevorzugt 5–25 mbar, und einer Temperatur von 100–225°C, bevorzugt 110–140°C, bis auf eine Konzentration von < 10 Gew.-% bezüglich des Feedstroms der ersten Kolonne, abgereichert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Apparat eine Kolonne ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kolonne eine ein- oder mehrstufige Verdampfung vorgeschaltet ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zwischenverdampfung an der Kolonne durchgeführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdampfer für die Kolonne, die Vorverdampfung und die Zwischenverdampfung ein Durchlaufverdampfer, vorzugsweise ein Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder Dünnschichtverdampfer verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne mit einer Blech-, Gewebe- oder Gitterpackung gepackt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Sumpf der Kolonne nicht größer als sechs Stunden, bevorzugt nicht größer als vier Stunden, bezogen auf den Sumpfabzug, ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischnung im unteren Teil der ersten Kolonne zur Abtrennung des Isocyanats zugeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat Toluylendiisocyanat (TDI), Methylendiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen