



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 934 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 263/20
C 07 C 265/14

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 07 C / 315 054 5

(22) 25. 04. 88

(45) 14. 02. 91

(71) siehe (73)

(72) Albert, Matthias, Dipl.-Chem.; Kaube, Dieter, Dipl.-Ing.; Lindner, Marita; Magnus, Bernd; Mann, Gudrun, Dipl.-Chem.; Neuko, Willi, Dipl.-Chem.; Noack, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rademacher, Heidrun, Dipl.-Chem.; Rademann, Reiner; Seifert, Holger, Dipl.-Chem., DE

(73) Synthesewerk Schwarzheide AG, O - 7817 Schwarzheide 1, DE

(54) Verfahren zur Reinigung organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen

(55) organische Isocyanate; Diphenylmethandiisocyanat; Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat; chlorhaltige Verunreinigungen; Reinigung; Strippen mit Inertgas; thermische Behandlung; Katalysator Chlorwasserstoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren organischer Isocyanate, 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 0,01 bis 1,0% Chlorwasserstoff als Katalysator bei einer Temperatur von 473 bis 513 K einer thermischen Behandlung ausgesetzt. Der Chlorwasserstoff wird anschließend durch Strippen mit Inertgas entfernt.

Patentanspruch:

1. Reinigungsverfahren organischer Isocyanate von chlorhaltigen Verbindungen durch thermische Behandlung und Strippen, **dadurch gekennzeichnet**, daß organisches Isocyanat in Gegenwart von 0,01 bis 1,0% Chlorwasserstoff als Katalysator bei einer Temperatur von 473 bis 513K der thermischen Behandlung ausgesetzt wird und anschließend das Strippen nach bekannten Verfahren erfolgt.
2. Reinigungsverfahren organischer Isocyanate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermische Behandlung des organischen Isocyanates in Gegenwart von 0,02 bis 0,2% Chlorwasserstoff erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren organischer Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylen-polyphenylenpolyisocyanat 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.

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 ist ein hoher Gehalt an diesen Produkten bekannt. Die chemische Natur dieser Produkte ist sehr verschieden und wird analytisch durch die Bestimmung des Gehaltes an hydrolysierbarem Chlor erfaßt. Ein Teil dieser Verbindungen zeigt sich unter den Herstellungsbedingungen als relativ stabil und verbleibt auch nach einer Destillation in den Isocyanaten. Diese Verbindungen beeinflussen die Stabilität, Farbhaltung und andere Eigenschaften der rohen Isocyanate und der daraus hergestellten reinen Isocyanate ungünstig.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Möglichkeiten zur Entfernung der chlorhaltigen Verbindungen zu finden.

So werden in den Patentschriften DE 1.138.040; DE 1.286.025; NL 6.411.863; US 3.264.336 und DE 2.210.607 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 und metallhaltigen Destillationsrückständen betreffen. Ähnliche Beschränkungen findet man auch bei der Verwendung anderer Zusätze, wie Imidazol (GB 1.347.647), Schwefelsäure und deren Ester (GB 1.459.691) und Toluolsulfonsäuren und deren Ester (GB 1.458.747).

Aus der Patentschrift DE 1.240.849 ist bekannt, den Gehalt an hydrolysierbarem Chlor durch eine in bestimmter Weise durchgeführte Chloridhydrolyse zu beseitigen. In der DE 2.316.028 werden zum gleichen Zwecke Ameisensäure und Formamide empfohlen, allerdings nur auf ihre Verwendbarkeit bei Toluylendiisocyanat geprüft.

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß kurzzeitige thermische Behandlungen (FR 1.411.934; GB 1.015.977; US 3.274.225) zwar die Bildung von Sedimenten verhindern kann, aber nur unwesentlich auf andere Verunreinigungen einwirkt.

Die Wirksamkeit der Temperaturbehandlungen kann verbessert werden, wenn gleichzeitig mit Inertgasen und/oder inerten Lösungsmitteln gestrippt wird (US 3.219.678; BE 659.740; GB 1.080.717; US 3.156.950; GB 1.362.708; US 3.857.871; GB 1.114.690; DD 118.105; GB 1.394.065; US 4.118.286).

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

Es ist weiterhin bekannt, Isocyanate durch spezielle Destillationstechniken (DE 2.631.168) oder Kristallisationsverfahren (DE 1.950.101; DE 2.322.574; DE 1.938.384 und DE 2.532.722) 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 Zugänglichkeiten der empfohlenen Zusätze in den notwendigen Qualitäten verbunden mit einem hohen Kostenaufwand 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 weitestgehend 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 in Gegenwart von Chlorwasserstoff als Katalysator bei einer Temperatur von 473 bis 513 K erhitzt und anschließend bei diesen Temperaturen der Chlorwasserstoff durch Durchleiten eines Inertgases und/oder eines hochsiedenden inerten Lösungsmittels entfernt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zwar zur Behandlung beliebiger Isocyanate benutzt werden, bevorzugtes Anwendungsgebiet sind jedoch Isocyanate, die thermisch schwer abbaubare sekundäre Carbomoylchloride enthalten können, wie Diphenylmethandiisocyanat und seine Mischungen mit homologen Polyisocyanaten.

Die zur katalytischen Entfernung von chlorhaltigen Verbindungen notwendige Menge an Chlorwasserstoff liegt zwischen 0,01 und 1 %, bevorzugt 0,02 und 0,2 %. Man wählt in der Regel die kleinste für die Katalyse notwendige Menge, da der Chlorwasserstoff wieder entfernt werden muß. Zur Einführung des Chlorwasserstoffs sind verschiedene Methoden anwendbar. Es ist auch möglich, gasförmigen Chlorwasserstoff bei beliebigen Temperaturen einzuleiten. Ferner kann man Verbindungen zusetzen, die Chlorwasserstoff abspalten, wie zum Beispiel Carbamoylchloride von primären Aminen oder Chlorierungsprodukte.

Eine spezielle Ausführungsform stellt die Erzeugung von Chlorwasserstoff im Isocyanat dar, zum Beispiel durch die Zugabe einer geringen Menge an Verbindungen, die chlorhaltige Verbindungen zu Chlorwasserstoff hydrolisieren, wie zum Beispiel Wasser oder Ameisensäure.

Weiterhin ist es auch möglich, dem Isocyanat eine geringe Menge an wäßriger Salzsäure oder einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösungsmittel zuzuführen.

Es ist wichtig, daß der katalytisch wirksame Chlorwasserstoff während der Behandlung in den erfindungsgemäßen Grenzen bleibt. Dazu ist es günstig, während der Reaktionszeit eine analytische Kontrolle der Chlorwerte durchzuführen.

Die erfindungsgemäße Behandlung von chlorhaltigen Isocyanaten wird bei einer Temperatur von 473 bis 513 K vorgenommen. Unter Umständen kann es günstig sein, nach einem bestimmten Temperaturprogramm zu verfahren. Die Behandlungszeit liegt nach herkömmlichen Verfahren im allgemeinen zwischen 7 bis 10 Stunden. Gegenüber dem Stand der Technik erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit. Die Behandlungszeit reduziert sich auf 0,2 bis 6 Stunden. Sie beträgt bei einer thermischen Behandlung von 498 K etwa 0,3 bis 3 Stunden. Der katalytische Abbau von Chlorverbindungen kann durch die Bestimmung von Acidität und hydrolysierbarem Chlor verfolgt werden. Es ist möglich, den Abbau spezieller Chlorverbindungen zum Beispiel mit der NMR-Spektroskopie zu ermitteln.

Der erfindungsgemäße katalytische Effekt von Chlorwasserstoff war insofern überraschend, da bisher nur die katalytische Entfernung von chlorhaltigen Verbindungen mit stark aciden Metallhalogeniden gelang. Überdies wurden in den meisten Verfahren auch vorwiegend Bedingungen gewählt, die eine rasche Entfernung von Chlorwasserstoff bewirkten.

Gegenüber der Verwendung von Metallhalogeniden bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß der Katalysator-Chlorwasserstoff problemlos durch Strippen nach der thermischen Behandlung mit einem Inertgas bei einer Temperatur von 473 bis 513 K entfernt werden kann. Aus der Reaktionsmischung können dann gegebenenfalls hochreine Diisocyanate, zum Beispiel 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, abdestilliert werden, wobei auch eine Verwendung des Destillationsrückstandes erfolgen kann. Zur Ausführung der HCl-katalysierten Spaltung von Chlorverbindungen eignen sich alle Reaktortypen des Standes der Technik, in denen Temperaturen von 473 bis 513 K erreicht werden. Wenn die Spaltreaktionen und das anschließende Abstrippen der leichtsiedenden Chlorverbindungen in einem Apparat realisiert werden sollen, können zum Beispiel begaste Rührkessel, Blasenbettkolonnen oder Berieselungskolonnen eingesetzt werden. Bei Trennung der beiden Prozessstufen sind für die Spaltreaktionen auch Strömungsreaktoren, wie Rohrbündelwärmeübertrager, 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 333 K abgekühlt, um einer Sedimentation vorzubeugen.

Die erfindungsgemäß behandelten Isocyanate werden für die Herstellung von Diisocyanaten und gegebenenfalls nach Destillations- und Mischprozessen als hochwertige Isocyanatkomponenten für Polyurethansysteme eingesetzt. Besonders geeignet ist das Verfahren für aromatische Isocyanate, wie Methylendiphenyldiisocyanat, Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanat und Toluyldiisocyanate.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

In 250 g Diphenylmethandiisocyanat (Acidität 0,037 %; hydrolysierbares Chlor 0,077 %) werden bei 353 K 0,15 g Chlorwasserstoff eingelegt und unter Rühren 60 min auf 498 K erhitzt. Anschließend wird bei 498 K ebenfalls 60 min mit Stickstoff gestrippt. Nach dieser Behandlung findet man folgende Chlorwerte:

Acidität	= 0,0004 %
hydrolysierbares Chlor	= 0,0079 %

Ausführungsbeispiel 2

250 g Diphenylmethandiisocyanat des Beispiels 1 werden 60 min bei 498 K und einem eingestellten Gehalt von 0,028 % Chlorwasserstoff erhitzt. Anschließend wird bei 498 K 60 min mit Stickstoff gestrippt. Man erhält folgende Chlorwerte:

Acidität	= 0,0032 %
hydrolysierbares Chlor	= 0,0170 %

Ausführungsbeispiel 3

300 g eines Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanates, enthaltend 0,437 % hydrolysierbares Chlor und 0,076 % Acidität, werden bei 80 K mit 0,2 ml 36 %iger Salzsäure versetzt, 15 min auf 225 K und anschließend 15 min bei 498 K unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt. Nach dieser Behandlung findet man für die Acidität 0,012 % und für hydrolysierbares Chlor 0,208 %.

Arbeitet man ohne wäßrige Salzsäure und leitet während 30 min bei 498 K Stickstoff ein, erhält man folgende Daten:

Acidität	= 0,018 %
hydrolysierbares Chlor	= 0,327 %

Ausführungsbeispiel 4

250g Diphenylmethandiisocyanat des Beispiels 1 werden mit 10g Diphenylmethandiisocyanat (enthaltend 2,39% HCl in Form des primären Carbomoylchlorides) 60 min bei 498 K erhitzt und anschließend unter Durchleiten von Stickstoff der enthaltene und gebildete Chlorwasserstoff im Verlaufe von 60 min bei 498 K entfernt. Man erhält ein Diisocyanat mit folgenden Daten:

Acidität = 0,0017 %
hydrolysierbares Chlor = 0,0073 %

Ausführungsbeispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 4, verwendet aber nur 3g Diphenylmethandiisocyanat mit 2,39% HCl und erhitzt 30 min auf 513 K. Anschließend wird 60 min mit Stickstoff bei 513 K Chlorwasserstoff entfernt. Erhaltene Daten:

Acidität = 0,0041 %
hydrolysierbares Chlor = 0,0128 %

Ausführungsbeispiel 6

In 250g Diphenylmethandiisocyanat (Acidität 0,0091 %, hydrolysierbares Chlor 0,046 %) wird bei 473 K 0,12 % Wasser bezogen auf Diphenylmethandiisocyanat eingetragen. Nach einer Reaktionszeit von 120 min bei dieser Temperatur, während der sich die Acidität (HCl-Gehalt) auf 0,0203 % erhöht, wird Stickstoff im Verlauf von 60 min zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffes eingeleitet. Nach dieser Behandlung erhält man für die Acidität 0,0010 % und für hydrolysierbares Chlor 0,0037 %. Arbeitet man ohne Wasser und leitet während 240 min bei 473 K Stickstoff ein, erhält man folgende Daten:

Acidität = 0,0011 %
hydrolysierbares Chlor = 0,0067 %