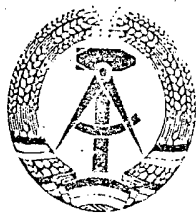


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **0154 485**

Int.Cl.³

3(51) C 07 C119/042

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 220 753

(22) 29.04.80

(44) 24.03.82

(71) siehe (72)

(72) KAISER, REINHARD, DIPL.-CHEM.; NIKLAS, BARBARA, DIPL.-CHEM.; TRUEMLER, GUENTER, DIPL.-CHEM.;
VOHR, JUERGEN, DIPL.-ING.; DD;

NITZSCHKE, MANFRED, DIPL.-ING.; PFEIFER, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.;
LOESCHAU, SIEGBERT, DR. DIPL.-CHEM.; BACKHAUSS, LOTHAR, DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS, BFS, 7817 SCHWARZHEIDE 1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANAT-ADDUKTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyisocyanaten. Ziel der Erfindung ist es, ein oekonomisches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyisocyanaten mit einem hohen Produktanteil mit idealer Struktur zu entwickeln. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Addukten aus difunktionellen Isocyanaten und polyfunktionellen Alkoholen mit hohem Produktanteil mit idealer Struktur zu entwickeln, wobei in der ggf. nachfolgenden Aufarbeitungsstufe ein von Lösungsmittel und monomeren Diisocyanaten freies Harz mit hervorragenden Eigenschaften erhalten wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Reaktionszone unter den Bedingungen einer idealen Rueckvermischung die Reaktion eingeleitet, jedoch nur so weit gefuehrt wird, daß das Reaktionsgemisch eine homogene Loesung bildet und die folgenden Reaktionszonen so gestaltet werden, daß unter weitgehender Vermeidung einer Rueckvermischung eine Durchmischung senkrecht zur Stroemungsrichtung erfolgt, und dabei die Reaktion durchgefuehrt und beendet wird.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 485

Int.Cl.³

3(51) C 07 C119/042

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 220 753

(22) 29.04.80

(44) 24.03.82

(71) siehe (72)

(72) KAISER, REINHARD, DIPL.-CHEM.; NIKLAS, BARBARA, DIPL.-CHEM.; TRUEMLER, GUENTER, DIPL.-CHEM.;
VOHR, JUERGEN, DIPL.-ING.; DD;
NITZSCHKE, MANFRED, DIPL.-ING.; PFEIFER, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.;
LOESCHAU, SIEGBERT, DR. DIPL.-CHEM.; BACKHAUSS, LOTHAR, DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS, BFS, 7817 SCHWARZHEIDE 1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANAT-ADDUKTEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyisocyanaten. Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyisocyanaten mit einem hohen Produktanteil mit idealer Struktur zu entwickeln. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Addukten aus difunktionellen Isocyanaten und polyfunktionellen Alkoholen mit hohem Produktanteil mit idealer Struktur zu entwickeln, wobei in der ggf. nachfolgenden Aufarbeitungsstufe ein von Lösungsmittel und monomeren Diisocyanaten freies Harz mit hervorragenden Eigenschaften erhalten wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Reaktionszone unter den Bedingungen einer idealen Rückvermischung die Reaktion eingeleitet, jedoch nur so weit geführt wird, daß das Reaktionsgemisch eine homogene Lösung bildet und die folgenden Reaktionszonen so gestaltet werden, daß unter weitgehender Vermeidung einer Rückvermischung eine Durchmischung senkrecht zur Strömungsrichtung erfolgt, und dabei die Reaktion durchgeführt und beendet wird.

Zur PS Nr. 154.485.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-Addukten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanat-Addukten, die hauptsächlich für die Herstellung von Farben, Lacken, Klebern, Textilbeschichtungsmassen und anderen speziellen Polyurethansystemen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Isocyanatdämpfe sind äußerst toxisch, so daß eine direkte Verwendung der niedermolekularen, durch hohe Flüchtigkeit ausgezeichneten Polyisocyanate in Formulierungen für Farben, Lacke, Kleber, Textilbeschichtungsmassen und andere speziellen Polyurethansysteme nicht möglich ist.

Die Umsetzung von difunktionellen Isocyanaten der allgemeinen Formel $R-(NCO)_2$ mit polyfunktionellen Alkoholen der allgemeinen Formel $X-(OH)_n$ in einem Verhältnis der NCO-Äquivalente zu OH-Äquivalente von etwa 2 : 1 sollte zwar theoretisch zu einem höher molekularen und daher weniger flüchtigen Polyisocyanat der allgemeinen Formel



führen, die Praxis jedoch beweist, daß bei genanntem NCO-OH-Verhältnis im Endprodukt Verbindungen mit einem höheren Molekulargewicht als dem theoretischen, welches sich durch

Reaktion einer NCO-Gruppe des verwendeten Diisocyanates ergibt, gebildet werden, auch dann, wenn Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen eingesetzt werden. Darüber hinaus bleiben im Endprodukt noch erhebliche, nicht umgesetzte Mengen des flüchtigen, difunktionellen monomeren Isocyanates zurück, die den Einsatz derartiger Umsetzungsprodukte nur bedingt unter der Berücksichtigung spezieller Schutzmaßnahmen beim Anwender zulassen.

Um einen möglichst hohen Anteil an niedrigviskosen und von monomeren Diisocyanaten freien Idealaddukten zu erhalten, wird so verfahren, daß zuerst ein Voraddukt unter solchen Bedingungen, die die Bildung von hochmolekularen, bevorzugt durch Polymerisation und andere Nebenreaktionen entstehende Verbindungen weitestgehend ausschließt, hergestellt wird, und daß in einem zweiten Verfahrensschritt das überschüssige monomere Diisocyanat abgetrennt wird.

Im allgemeinen wird mit einem NCO-OH-Verhältnis größer als 2 und bei Temperaturen unter 100 °C gearbeitet. Das überschüssige Diisocyanat wird bei einigen Verfahren durch gezielte chemische Umsetzung mit OH- und/oder NH₂-Gruppen haltigen Verbindungen umgesetzt, wobei die monomerenfreien Produkte verhältnismäßig hochviskos und niedrig im NCO-Gruppen-Gehalt sind.

Bevorzugt werden physikalische Trennprozesse wie Destillation und Extraktion angewendet, da diese Methoden die nahezu vollständige Entfernung des monomeren Diisocyanates bei maximaler Ausbeute an niedrigmolekularen Umsetzungsprodukten gewährleisten.

Während die Herstellung des zur Extraktion eingesetzten Voradduktes als diskontinuierliches Verfahren durchgeführt wird, wurde insbesondere für die Monomerenabtrennung mittels Destillation ein kontinuierliches Verfahren zur Voradduktherstellung beschrieben.

Dabei werden die vorgeheizten Isocyanat- und Polyolkomponenten in einer Mischeinrichtung vorgemischt und anschließend in einem Rohrsystem erwärmt. Durch die Entspannung in einen beheizten Abscheider wird der größte Teil des Diisocyanates entfernt. Im nachgeschalteten Dünnschichtverdampfer erfolgt die Feindestillation.

Der entscheidende Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Umsetzungsgrad der Komponenten bereits im Stadium der idealen Rückvermischung verhältnismäßig groß ist, wodurch es selbst bei Anwendung eines sehr hohen Isocyanatüberschusses bei Temperaturen von 60 bis 70 °C zur Ausbildung von höhermolekularen Verbindungen kommen muß. Diese aber wiederum beeinflussen in diesem Falle weniger den resultierenden Isocyanatgehalt als vielmehr die Viskosität der Produkte nach der Monomerenabtrennung. Dieselben Nachteile treten auf, wenn zur Verminderung der pro Zeiteinheit freiwerdenden Reaktionswärme ein Teil des ausreagierten Produktes zurückgeführt und mit frisch zugeführten Ausgangsprodukten zur Reaktion gebracht wird.

Hinzu kommt, daß zur destillativen Entfernung des gleichzeitig als Lösungsmittel dienenden Diisocyanates relativ hohe Temperaturen, lange Verweilzeiten notwendig sind, wodurch weitere, die Viskosität erhöhende, höhermolekulare Produkte gebildet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Addukten aus Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen mit hohen Raum/Zeit-Ausbeuten, welches unter schonenden Reaktionsbedingungen zu einem maximalen Addukt-Anteil mit idealer Struktur führt, eine gleichbleibende gute Produktqualität liefert und sich durch eine geringe Störanfälligkeit, einfachen apparativen Aufwand und große Flexibilität des Prozesses auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierlich durchführbares Verfahren zu finden, welches die Herstellung von Addukten aus Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen unter solchen schonenden Reaktionsbedingungen gestattet, daß unerwünschte Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt werden, eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute ermöglicht und in seinem techno-

logischen Ablauf so variabel ist, daß auch Ausgangsstoffe unterschiedlicher Art zu den jeweils gewünschten Endproduktzusammensetzungen bei gleichbleibend hoher Qualität verarbeitet werden können.

Es wurde gefunden, daß die Herstellung von Addukten aus Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen kontinuierlich in einem Mehrstufenreaktor durchgeführt werden kann, wobei in der ersten Reaktionszone die Reaktionspartner intensiv vermischt und soweit zur Reaktion gebracht werden, daß eine homogene Lösung entsteht und diese in den nachfolgenden Reaktionszonen unter weitgehender Vermeidung einer Rückvermischung, jedoch Durchmischung senkrecht zur Strömungsrichtung zur weiteren Reaktion gebracht wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die als Ausgangsstoffe verwendeten Diisocyanate und mehrwertigen Alkohole ggf. unter Mitverwendung eines inerten Lösungsmittels kontinuierlich einem Mehrstufenreaktor zugeführt werden, wobei in der ersten Reaktionszone unter den Bedingungen einer idealen Rückvermischung die Reaktion bei Temperaturen unter 100 °C nur soweit geführt wird, daß das Reaktionsgemisch eine homogene Lösung bildet und die folgenden Reaktionszonen so gestaltet sind, daß unter weitgehender Vermeidung einer Rückvermischung eine Durchmischung senkrecht zur Strömungsrichtung erfolgt und die Reaktion bei Temperaturen unter 120 °C, vorzugsweise bei 70 °C bis 100 °C durchgeführt und beendet wird.

Kernstück dieses Verfahrens ist ein Mehrstufenreaktor, in welchem die Bildung der Addukte aus Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen kontinuierlich stattfindet.

Ein erfindungswesentliches Merkmal besteht darin, daß die Ausgangsstoffe in der ersten Reaktionszone unter intensivem Mischen soweit zur Reaktion gebracht werden, daß eine homogene Lösung entsteht. Diisocyanate besitzen gegenüber mehrwertigen Alkoholen eine schlechte Mischbarkeit, so daß auch bei Zusatz von inerten Lösungsmitteln keine unbegrenzte Mischbarkeit erreicht werden kann. Demgegenüber besitzen die im 1. Reaktionsschritt durch Reaktion einer NCO-Gruppe mit einer OH-

Gruppe entstehenden Urethane, welche im Molekül neben einer freien NCO-Gruppe noch ein oder mehrere OH-Gruppen aufweisen, eine ausgezeichnete Verträglichkeit gegenüber den Ausgangsstoffen und wirken als Lösungsvermittler. Deshalb kommt es beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders darauf an, daß die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone so gewählt wird, daß eine ausreichende Menge dieser als Zwischenstufe auftretenden Urethane gebildet wird und eine vollständig homogene Lösung entsteht. Wird diese Besonderheit nicht beachtet und keine ausreichende Verweilzeit in der 1. Reaktionszone eingehalten, kommt es in den nachfolgenden Reaktionszonen zur teilweisen Entmischung der Reaktionspartner und damit neben qualitativ minderwertigen oder unbrauchbaren Endprodukten zur Entstehung von gelartigen Ablagerungen, welche schließlich zur Versetzung des Reaktors führen. Wird dagegen die Verweilzeit in der 1. Reaktionszone zu groß gewählt, so schreitet die Reaktion weiter in Richtung der Endprodukte fort und die Möglichkeit der Weiterreaktion der gebildeten Endprodukte mit Ausgangsstoffen zu unerwünschten höhermolekularen Verbindungen unter den Bedingungen der idealen Rückvermischung nimmt zu. Die optimale Verweilzeit in der 1. Reaktionszone ist abhängig von der Art und Konzentration der Ausgangsstoffe und der Temperatur und läßt sich experimentell relativ schnell ermitteln. Sie liegt in der Größenordnung von einigen Sekunden bis zu etwa 5 Minuten. Im Interesse einer schonenden Reaktionsführung sollte die Temperatur in dieser ersten Reaktionszone vorzugsweise im Bereich von 30 bis 50 °C gewählt werden, keinesfalls jedoch 100 °C überschreiten. Als geeignete technische Ausführungsform für diese erste Reaktionszone kann ein kleiner Rührkessel verwendet werden, welcher mit einer intensiv wirkenden Mischvorrichtung versehen ist und die Möglichkeit zur Einhaltung der geforderten Temperaturen bietet. Dazu ist es zweckmäßig, die Reaktionspartner auf die gewünschte Temperatur vorzuwärmen und die freiwerdende Reaktionswärme mittels Kühlung abzuführen. Als Mischvorrichtung kommen schnelllaufende Rührwerke mit Propeller, Turborührer oder Kreiselpumpen in Betracht.

Letztere werden außerhalb des Reaktionsgefäßes angeordnet und wälzen die in die Ansaugleitung der Pumpe eindosierten Ausgangskomponenten unter gleichzeitiger intensiver Durchmischung ständig im Reaktionsgefäß um. Prinzipiell ist jedoch jede Vorrichtung als 1. Reaktionszone geeignet, welche unter den Bedingungen einer idealen Rückvermischung eine schnelle Homogenisierung der zudosierten Ausgangsstoffe, die erforderliche Verweilzeit und die Ableitung der freiwerdenden Reaktionswärme gewährleistet.

Ein weiteres erfindungswesentliches Merkmal dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß die folgenden Reaktionszonen so gestaltet sind, daß eine Rückvermischung weitgehend ausgeschlossen wird, trotzdem aber eine gute Durchmischung senkrecht zur Strömungsrichtung gewährleistet ist. Eine geeignete, diesen Bedingungen entsprechende Ausführungsform des Reaktors besteht beispielsweise aus einem senkrecht angeordneten Doppelmantelrohr, welches in Segmente unterteilt ist und auf einer durchgehenden zentrischen Rührwelle pro Segment eine Rühreinheit enthält. Die Rühreinheiten können z. B. durch an der Rührwelle angebrachten Scheiben, Turbinen, Schaufeln, Propeller u. ähnliche Einrichtungen realisiert werden. Auch die in der Technik vielfach gebräuchlichen Drehscheibenextraktoren und ähnliche Ausführungen lassen sich vorteilhaft für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Reaktor anwenden. Die Rührgeschwindigkeit ist so zu wählen, daß im jeweiligen Segment eine einheitliche Temperaturverteilung des Reaktionsproduktes feststellbar ist.

Der Doppelmantel wird von einem Wärmeträger durchströmt, welches die freiwerdende Reaktionswärme abführt bzw. die erforderliche Energie zum Aufheizen des Reaktionsgemisches überträgt.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches in der 2. Reaktionszone kann gleich oder oberhalb der Temperatur der 1. Reaktionszone liegen. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 70 und 100 °C. Keinesfalls dürfen Temperaturen von 120 °C überschritten werden, weil dann im erheblichen Maße unerwünschte Nebenreaktionen auftreten.

Es ist möglich, weitere Reaktionszonen nachzuschalten, worin das Reaktionsgemisch bei unterschiedlichen Temperaturen weiterreagieren kann. Bevorzugt wird eine Temperaturstaffelung im Sinne ansteigender Reaktionstemperaturen, weil damit eine Verkürzung der Reaktionszeit bzw. weitere Erhöhung der Raum/Zeit-Ausbeute bei gleichbleibend guter Qualität des Reaktionsproduktes realisiert werden kann. Auch in diesem Fall dürfen 120 °C als obere Grenztemperatur nicht überschritten werden. Die Dimensionierung der Reaktionszonen muß so erfolgen, daß die gewünschten Verweilzeiten realisiert werden, welche in der Größenordnung von wenigen Minuten bis zu ca. 1 Std. liegen können.

Sie hängen ab von der Konzentration und der Reaktivität der Einsatzstoffe sowie von den Reaktortemperaturen und dem angestrebten Umsatzgrad.

In der Regel wird man jede Reaktionszone als getrennte Reaktoreinheit gestalten. Es ist jedoch auch möglich, den Reaktor so zu konstruieren, daß er mehrere Reaktionszonen gleichzeitig enthält. Beispielsweise ist es möglich, einen der gebräuchlichen Drehscheibenreaktoren am Kopf mit intensiv wirkenden Rührflügeln bzw. Propellern zu versehen, welche an der durchgehenden zentrischen Rührwelle befestigt sind.

In einem solchen Reaktor können die Einsatzstoffe direkt zugeführt werden, wobei die zusätzlich angebrachten Rührelemente die rasche Homogenisierung und ideale Rückvermischung gewährleisten müssen. Der weitere Drehscheibenreaktorteil dient, wie bereits beschrieben, als 2. Reaktionszone.

Es ist auch möglich, den Doppelmantel eines Reaktors zu unterteilen, so daß in einem Reaktor mehrere Reaktionstemperaturen realisiert werden können. Die jeweils zweckmäßigste Ausführungsform wird vorrangig von den örtlichen Gegebenheiten abhängig sein und bleibt dem Benutzer selbst überlassen.

Als Diisocyanate zur Herstellung der Addukte kommen alle Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Arylcycloalkyldiisocyanate in Betracht. Beispielsweise seien genannt: Toluylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Xylylen-

diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat. Als mehrwertige Alkohole kann man aliphatische Diole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol, Oktandiol usw., Triole, wie Glyzerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Butantriol, Hexantriol usw., verwenden. Auch Polyäther und Polyester mit zwei und mehr freien OH-Gruppen pro Molekül sind als mehrwertige Alkohole im Sinne dieser Erfindung zu verstehen.

Diese als Ausgangsstoffe bezeichneten Verbindungen können sowohl als Einzelkomponenten (ein Diisocyanat und ein mehrwertiger Alkohol) als auch im Gemisch (mehrere Diisocyanate und/oder mehrere mehrwertige Alkohole) dem Mehrstufenreaktor zugeführt werden. Grundsätzlich dürfen jedoch Diisocyanate mit mehrwertigen Alkoholen erst im Reaktor zusammengeführt werden.

Das anzuwendende Mengenverhältnis Diisocyanat zu mehrwertigem Alkohol richtet sich ganz nach den beabsichtigten Eigenschaften des Endproduktes, wie NCO- bzw. OH-Gruppengehalt, Polyadditionsgrad und hängt von der Funktionalität und dem Molgewicht der Einsatzstoffe ab. Derartige Berechnungen sind dem Fachmann geläufig und deshalb nicht näher erläutert. In vielen Fällen ist es sinnvoll, ein inertes Lösungsmittel zu verwenden und die Adduktbildung im Lösungsmittel vorzunehmen.

Die Verwendung inerter Lösungsmittel ermöglicht in der Regel niedrigere Reaktionstemperaturen vor allem in den ersten Reaktionsphasen und verbessert die Löslichkeit der Reaktionspartner. Als inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Ester, Ketone, Nitrile, Alkylcarbonate, Aromaten, halogenierte Kohlenwasserstoffe, cyclische Äther usw. geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in hohem Maße variabel und gestattet die Herstellung unterschiedlichster Produkte. Bevorzugt findet es Anwendung zur Herstellung von Isocyanataddukten, welche in einer nachgeschalteten Stufe vom nicht umgesetzten Ausgangsisocyanat befreit werden und damit qualitativ hochwertige als Härterkomponenten für Lacke, Kleber, Beschichtungsmassen u. ä. Einsatzzwecke geeignete Produkte darstellen.

Insbesondere nach der destillativen Monomerenabtrennung, welche eine zusätzliche thermische Belastung darstellt, führt

das erfindungsgemäße Verfahren zu besseren Endprodukten, als sie aus auf andere Weise hergestellten Isocyanataddukten erhältlich sind.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel 1

Ein mit einem Doppelmantel versehener 500 ml Glas-Reaktor mit schnell laufendem Rührwerk wird kontinuierlich mit 1,773 kg/h Toluylendiisocyanat mit einem Isomerenverhältnis 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI 80/20), 0,075 kg/h Diäthylenglykol (DÄG), 0,285 kg/h Trimethylolpropan (TMP) und 0,861 kg/h Äthylglykolacetat (EGA) beschickt.

Mittels eines Wärmeträgers, welcher durch den Doppelmantel strömt, wird im Reaktionsgemisch eine Temperatur von 50 °C eingehalten. Das anreagierte homogene Reaktionsgemisch wird kontinuierlich wieder abgezogen und dem oberen Teil eines senkrecht angeordneten, in Segmente unterteilten zylindrischen Doppelmantelrohres zugeführt, in welchem an einer senkrecht durchgeführten Rührwelle eine der Segmentanzahl entsprechende Reihe Scheiben rotiert.

Der unterteilte Doppelmantel gewährleistet drei getrennt heizbare Reaktionsräume, wobei der obere Reaktionsraum die Hälfte und die beiden gleichen unteren Reaktionsräume je ein Viertel des gesamten Reaktorvolumens betragen.

Das Reaktionsrohr wurde vorher bereits mit Produkt der gleichen Zusammensetzung gefüllt.

Die gesamte Länge des Reaktionsrohres beträgt 125 cm und der innere Durchmesser ist 6 cm, so daß eine Verweilzeit von 80 Min. resultiert. Die Temperatur wird mit Hilfe eines durch den Doppelmantel strömenden Wärmeträgers auf 70 °C konstant gehalten. Das am unteren Ende des Reaktionsrohres austretende Fertigprodukt wird in einem Steigrohr wieder nach oben geführt und läuft in ein Auffanggefäß.

Es ist nahezu farblos und klar und zeichnet sich durch eine sehr niedrige Viskosität aus, die innerhalb einer Standzeit

von 24 Std. unverändert 150 bis 200 cP beträgt. Der NCO-Gehalt beträgt 18 %. Der Gehalt an freiem TDI liegt bei ca. 14 %. Das Produkt eignet sich hervorragend zur Destillation in einem Dünnschichtverdampfer bei 150 bis 180 °C und 0,5 Torr, wobei ein schwach gelbliches Harz erhalten wird, deren NCO-Gehalt 18,9 % und TDI-Gehalt ca. 0,6 % betragen. Es ist sehr gut löslich in aliphatischen Monocarbonsäureestern und Ketonen.

Ausführungsbeispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Reaktionsrohr wird durch zusätzliches Anbringen von Propellerflügeln am oberen Ende der Rührwelle so verändert, daß eine ca. 10 cm lange Reaktionszone mit idealer Durchmischung entsteht, (die durch eine Siebplatte von der folgenden Reaktionszone abgetrennt ist) und in welche unmittelbar die Ausgangsstoffe zudosiert werden.

Der dreifach unterteilte Doppelmantel wird im oberen Teil mit 60 °C - Wärmeträger und in den beiden unteren Teilen mit 80 °C - Wärmeträger beaufschlagt.

Die Ausgangsstoffe werden im gleichen Verhältnis der doppelten Menge wie in Beispiel 1 zugeführt. Im Auffanggefäß fällt ein leicht gelbliches klares Produkt an, das sich durch eine sehr niedrige Viskosität von 150 bis 180 cP auszeichnet. Der Isocyanatgehalt beträgt 17,8 %. Der Gehalt an freiem TDI liegt bei ca. 14 %. Nach der Destillation im Dünnschichtverdampfer werden die gleichen Produktparameter wie im Beispiel 1 erhalten.

Ausführungsbeispiel 3

Wie im Beispiel 1 beschrieben wird kontinuierlich bei 50 °C ein Reaktionsgemisch aus 3,546 kg/h TDI (80/20), 0,150 kg/h DÄG; 0,570 kg/h TMP und 1,722 kg/h EGA hergestellt und kontinuierlich dem auf 70 °C geheiztem Reaktionsrohr zugeführt.

Das Produkt wird bereits nach einer Verweilzeit von 20 Min. der 1. Reaktionszone entnommen und analysiert. Die Viskosität beträgt bei 20 °C ca. 100 cP. Der NCO-Gehalt wird mit 19,4 % und der TDI-Gehalt mit 18,0 % ermittelt .

Nach einer Standzeit von 48 h betragen die Viskosität ca. 150 bis 200 cP, der NCO-Gehalt 17,9 % und der TDI-Gehalt 14,5 %.

Ausführungsbeispiel 4

Wie im Beispiel 1 beschrieben wird kontinuierlich bei 50 °C ein anreagiertes Produkt aus 7,092 kg/h TDI (80/20), 0,300 kg/h DÄG; 1,140 kg/h TMP und 3,444 kg/h EGA hergestellt und kontinuierlich dem Reaktionsrohr zugeführt, dessen obere Reaktionszone auf 70 °C und dessen beide untere Reaktionszonen auf 90 °C geheizt werden.

Das im Auffanggefäß gesammelte Produkt weist eine Viskosität von 200 cP, einen NCO-Wert von 18,0 % und einen TDI-Gehalt von 17,9 % auf. Nach einer Standzeit von 48 h werden die Viskosität mit 220 cP, der NCO-Gehalt mit 17,8 % und der TDI-Gehalt mit 17,3 % bestimmt.

Ausführungsbeispiel 5

Wie Ausführungsbeispiel 4 aber unter Verwendung von Toluylen-diisocyanat mit einem Isomerenanteil von 65 % 2,4 und 35 % 2,6 Toluylendiisocyanat (TDI 65/35).

Das erhaltene Produkt weist eine Viskosität von 180 cP, einen NCO-Gehalt von 18,9 % und einen TDI-Gehalt von 15,0 % auf.

Nach einer Standzeit von 48 h werden eine Viskosität von 200 cP, ein Isocyanatgehalt von 18,2 % und ein Gehalt an freiem TDI von 14,5 % erhalten.

Ausführungsbeispiel 6

Wie Ausführungsbeispiel 5 aber unter Anwendung von 70 °C in der Vorreaktionsstufe, 90 °C in der ersten Reaktionszone, 105 °C in der zweiten Reaktionszone und 120 °C in der dritten Reaktionszone.

Es wird ein Produkt gelber Färbung erhalten dessen Analysenwerte Viskosität 300 cP, NCO-Gehalt 17,6 % und TDI-Gehalt 13,5 % betragen.

Dieses Produkt kann ebenfalls im Dünnschichtverdampfer entmonomerisiert werden, wobei das bis auf 0,7 % entmonomerisierte Harz einen NCO-Gehalt von 18,2 % aufweist.

Ausführungsbeispiel 7

Wie Ausführungsbeispiel 6 aber unter der Verwendung von 2,4 TDI und DÄG als Polyolkomponente, 30 °C in der Vorreaktionsstufe, 50 °C in der ersten Reaktionszone und 70 °C in der zweiten und dritten Reaktionszone.

Der Isocyanatgehalt wird mit 18,8 % und die Viskosität wird mit 130 cP ermittelt.

Das Produkt ergibt nach der Destillation im Dünnschichtverdampfer bei ca. 150 bis 180 °C ein nahezu farbloses Harz vom Schmelzpunkt 75 bis 80 °C und einem Isocyanatgehalt von 18,8 %.

Ausführungsbeispiel 8

Wie Ausführungsbeispiel 7 aber unter Verwendung von TDI 80/20 und TMP als Polyolkomponente, 50 °C in der Vorreaktionsstufe, 70 °C in der 1. und 90 °C in der 2. und 3. Reaktionszone.

Der Isocyanatgehalt wird mit 18,8 und die Viskosität wird mit 450 cP ermittelt.

Die nach der Destillation des Produktes im Dünnschichtverdampfer hergestellte 75%ige Lösung in EGA/Xylol hat einen Isocyanatgehalt von 11,8 %, einen Monomergehalt von 0,4 % und eine Viskosität von 6500 cP.

Ausführungsbeispiel 9

Wie Ausführungsbeispiel 8 aber unter Verwendung von TDI 65/35 und TMP Butandiol 1,3 im Verhältnis 3 : 1. Die Temperatur der Vorreaktionsstufe beträgt 50 °C, die der 1. Reaktionsstufe 70 °C, der 2. Reaktionsstufe 90 °C und die Temperatur der 3. Reaktionsstufe beträgt 110 °C.

Der erreichte Isocyanatgehalt beträgt 18,8 %. Die Viskosität wurde mit 250 bis 300 cP ermittelt.

Das im Dünnschichtverdampfer entmonomerisierte Produkt hat einen Schmelzpunkt von 80 bis 85 °C und bei 100 °C eine Viskosität von ca. 3000 bis 4000 cP.

Ausführungsbeispiel 10

Wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben wird bei 40 °C kontinuierlich ein anreagiertes Produkt aus 10,195 kg/h TDI 80/20, 1,427 kg/h TMP und 0,376 kg/h DÄG hergestellt und kontinuierlich dem Reaktionsrohr zugeführt, dessen obere Reaktionszone auf 55 °C und dessen beide unteren Reaktionszonen auf 70 °C aufgeheizt werden.

Es wird ein gelbliches Produkt mit einem Isocyanatgehalt von ca. 40 % und einer Viskosität von 5000 bis 6000 cP erhalten. Nach der Destillation im Dünnschichtverdampfer bei ca. 200 bis 210 °C fällt ein Harz mit einem NCO-Gehalt von ca. 18,7 und einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von ca. 0,8 % an.

Ausführungsbeispiel 11

Wie im Beispiel 1 beschrieben werden in dem auf 80 °C aufgeheizten Rührreaktor 4,0 kg/h eines Reaktionsgemisches, bestehend aus 100 Teilen eines schwach verzweigten Polyesteralkohols mit der OH-Zahl von 56; 2,3 Teile Butandiol-1,4; 2,4 Teile Hexandiol-1,6; ca. 23 Teile Diphenylmethandiisocyanat und 60 Teile Äthylglykolacetat kontinuierlich hergestellt und anschließend dem in allen Reaktionszonen gleichermaßen auf 120 °C beheizten Reaktionsrohr zugeführt. Im Sammelbehälter fällt ein schwach gelbliches Produkt an, welches nach destillativer Abtrennung des hochsiedenden Lösungsmittels sehr gut in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Aceton, löslich ist und demzufolge z. B. als Kleberkomponente verwendet werden kann.

Ausführungsbeispiel 12

Wie im Beispiel 11 beschrieben werden in dem auf 60 °C auf-

geheizten Rührreaktor 4,0 kg/h eines Reaktionsgemisches, bestehend aus 0,940 Teile eines schwach verzweigten Polyesteralkohols mit der OH-Zahl 56; 0,080 Teile TDI (80/20); 0,001 Teil Dibutylzinndilaurat und 1,531 Teile Methyläthylketon kontinuierlich hergestellt und anschließend dem in allen Reaktionszonen gleichermaßen auf 70 °C beheizten Reaktionsrohr zugeführt. Im Sammelbehälter fällt ein schwach gelbliches Produkt mit einer Viskosität von ca. 600 bis 800 cP bei 20 °C an, das u. a. als Kleberkomponente verwendet werden kann.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Addukten aus Diisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen, bei kontinuierlicher Zuführung der Ausgangsstoffe, ggf. unter Mitverwendung eines inerten Lösungsmittels, in einem Mehrstufenreaktor, unter schonenden Reaktionsbedingungen dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Reaktionszone unter den Bedingungen einer idealen Rückvermischung die Reaktion bei Temperaturen unter 80 °C, vorzugsweise bei 30 °C bis 50 °C, eingeleitet, jedoch nur soweit geführt wird, daß das Reaktionsgemisch eine homogene Lösung bildet und die folgenden Reaktionszonen so gestaltet sind, daß unter weitgehender Vermeidung einer Rückvermischung eine Durchmischung senkrecht zur Strömungsrichtung erfolgt und die Reaktion bei Temperaturen unter 120 °C, vorzugsweise bei 70 °C bis 100 °C, durchgeführt und beendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Reaktionsstufen unterschiedliche Reaktionstemperaturen aufweisen, welche ansteigend zwischen 30 °C und 120 °C liegen.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß als 2. und folgende Reaktionszonen Drehscheibenreaktoren verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß mehrere oder sämtliche Reaktionszonen in einem Reaktor untergebracht werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß als Mischeinrichtung eine Kreiselpumpe verwendet wird, welche die in die Ansaugleitung eindosierten Ausgangsstoffe homogenisiert und über einen Wärmetauscher und Zwischenbehälter so umwälzt, daß diese Anordnung als erste Reaktionszone dient.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Diisocyanate mit mehrwertigen Alkoholen in einem inerten Lösungsmittel erfolgt.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß als inerte Lösungsmittel Ester, Ketone, Nitrile, Alkylcarbonate, Aromaten, halogenierte Kohlenwasserstoffe, cyclische Äther, vorzugsweise aber Äthylglykolazetat verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanat alle Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Arylcycloalkyldiisocyanate verwendet werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertige Alkohole, aliphatische Diole, Triole, Polyäther und Polyester mit zwei und mehr freien OH-Gruppen verwendet werden.
10. Verfahren nach Punkt 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß die damit erhaltenen Produkte in einer nachgeschalteten Stufe vom nicht umgesetzten Anteil des Ausgangsisocyanates destillativ z. B., mittels Dünnschichtverdampfer, bis auf einen Anteil unter 0,7 % befreit werden.