

(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
21. Dezember 2006 (21.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/134137 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 263/20 (2006.01) C07C 265/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063231

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juni 2006 (14.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 027 814.0 15. Juni 2005 (15.06.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FIENE, Martin** [DE/DE]; Im Brühl 20, 67150 Niederkirchen (DE). **BÖHLING, Ralf** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Str. 8, 64653 Lorsch (DE). **STROEFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **VOGEL,**

Herbert [—/DE]; Gartenstr. 1a, 64569 Nauheim (DE). **MESRI, Fatima** [DZ/DE]; Augustastr. 7, 76137 Karlsruhe (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

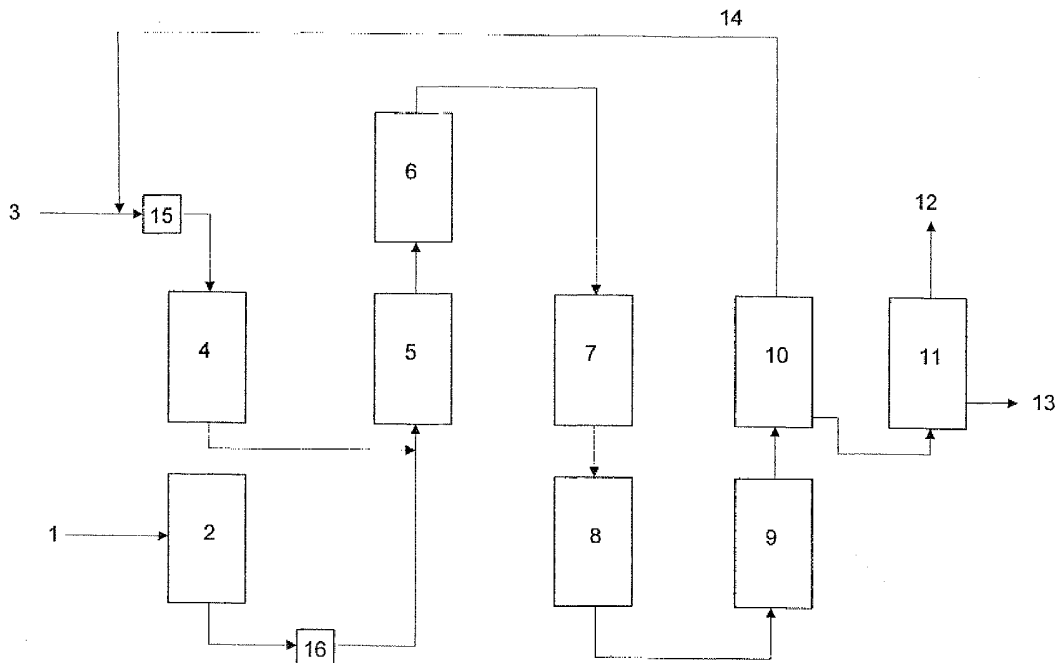
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ISOCYANATE ADDUCTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON ISOCYANATADDUKTEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing isocyanate adducts, comprising the following steps a) the isocyanate adduct is reacted with pure ammonia, b) the reaction product arising in step a) is then prepared and, c) the formed amines are guided back into the isocyanate production.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/134137 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, umfassend die Schritte a) Umsetzung der Isocyanataddukte mit reinem Ammoniak, b) Aufarbeitung der in Schritt a) entstehenden Umsetzungsprodukte, c) Rückführung der gebildeten Amine in die Isocyanatproduktion.

Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten

Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, wie Polyurethanen, Rückständen aus der Isocyanatherstellung, insbesondere von Destillationsrückständen aus der Herstellung von Toluylendiisocyanat (TDI) oder Hexamethylendisocyanat (HDI).
- 10 Isocyanataddukte fallen in der Technik in großen Mengen als Abfall an. Beispiele sind Polyurethan-Schaumstoffe, hier beispielsweise Produktionsabfälle oder Schaumstoffe aus ausgemusterten Geräten, Kraftfahrzeugen oder Möbeln.
- 15 Eine weitere Gruppe von Isocyanataddukten sind Produktionsabfälle, insbesondere Destillationsrückstände, aus der Herstellung von Polyisocyanaten, insbesondere von Toluylendiisocyanat (TDI) oder Hexamethylendisocyanat (HDI). Besonders bei der Herstellung von TDI, einem der am meisten eingesetzten Polyisocyanate, fällt eine große Menge an Rückständen an.
- 20 TDI wird in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffen, eingesetzt. Die Herstellung von TDI erfolgt zumeist durch Umsetzung von Toluylendiamin (TDA) mit Phosgen. Dieses Verfahren ist seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.
- 25 Üblicherweise wird dazu das TDA mit Phosgen in einer konventionellen zweistufigen Phosgenierung umgesetzt.
- 30 Dabei steht am Ende der Synthese üblicherweise ein Destillationsschritt, in dem das TDI von schwersiedenden Nebenprodukten abgetrennt wird. Aus verfahrenstechnischen Gründen, beispielsweise um die Pumpfähigkeit des Rückstands zu gewährleisten, kann der Rückstand noch bis zu 70 %, bevorzugt bis zu 50 % besonders bevorzugt bis zu 30 % TDI enthalten. Es besteht also für die heutigen „World-Scale-Anlagen“ von bis zu mehreren 100.000 t Jahreskapazität ein erheblicher wirtschaftlicher Anreiz, diesen Rückstand stofflich zu verwerten.
- 35 Eine häufig praktizierte Möglichkeit, zumindest einen Teil des in dem Destillationsrückstand enthaltenen TDI zu gewinnen, besteht in der weiteren Entfernung des TDI aus dem Rückstand, beispielsweise mittels eines Extruders. Geeignete Apparate sind beispielsweise die sogenannten List-Trockner. Hierbei handelt es sich um spezielle
- 40 Schaufeltrockner der Firma List, die häufig in der Isocyanatproduktion Verwendung finden. Hierdurch kann die TDI-Menge im Destillationsrückstand signifikant erniedrigt werden. Es fällt jedoch auch bei diesem Prozess noch ein in der Regel fester Rück-

stand an, durch den die Ausbeute des Verfahrens gesenkt wird. Dieser wird bislang zumeist verbrannt.

5 Eine alternative Möglichkeit der Verwertung der Destillationsrückstände ist ihre stoffliche Verwertung. Dazu sind verschiedene Verfahren bekannt.

10 Eine solche Möglichkeit der Verwertung ist die Umsetzung des Rückstandes mit Wasser, die sogenannte Hydrolyse. Derartige Verfahren sind vielfach beschrieben. Die Hydrolyse des Rückstandes wird durch Basen bzw. Säuren begünstigt. Auch Amine begünstigen die Hydrolyse. Die Hydrolyse kann dazu genutzt werden, den TDI-Destillationsrückstand zu Denaturieren, wie beispielsweise in US-A-4,091,009 beschrieben. Eine weitere Möglichkeit ist die Rückgewinnung von TDA, das dann wieder mit Phosgen zu TDI umgesetzt werden kann. Derartige Verfahren werden beispielsweise in DE-A-29 42 678, JP-A-5 8201 751 und DE-A-19 62 598 beschrieben.

15 In DE-A-27 03 313 wird ein Hydrolyseverfahren beschrieben, das sowohl diskontinuierlich in einem Autoklaven als auch kontinuierlich in einem Röhrenreaktor durchgeführt werden kann. Die Hydrolyse des festen TDI-Rückstandes wird mit wässriger Ammoniaklösung, Lösungen von primärem oder sekundären Aminen in Wasser oder wässriger TDA-Lösung durchgeführt.

20 US-A-4,654,443 beschreibt ein Hydrolyseverfahren, bei dem in einem ersten Verfahrensschritt der TDI-Rückstand mit TDA zu einem Feststoff umgesetzt und in einem zweiten Schritt dieses Zwischenprodukt mit Wasser hydrolysiert wird. Nachteilig ist hier, dass das Verfahren zwei Verfahrensschritte umfasst, und dass TDA dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden muss. Außerdem kommt es zu einer starken Ausbildung von Feststoffen.

30 In WO 99/65868 wird ein kontinuierliches beziehungsweise halbkontinuierliches Verfahren zur Hydrolyse von Destillationsrückständen in einem rückvermischten Reaktor beschrieben. Durch diese Verfahrensführung kann die Ausbildung von Feststoffen verhindert werden.

35 In JP-A-151 270/97 wird ein Verfahren zur Hydrolyse von TDI-Rückständen mit überkritischem oder heißem Hochdruckwasser beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der sehr hohe Druck, der die Verwendung spezieller Apparate notwendig macht, sowie die Korrosionsprobleme, die sich aus der Verwendung von überkritischem Wasser und den in den Rückständen häufig noch vorhandenen chlorhaltigen Nebenprodukten ergeben. Außerdem muss mit einem hohen Wasserüberschuss gearbeitet werden.

40

WO 04/108656 beschreibt die Zersetzung von pulverisierten TDI-Rückständen mit Wasser unterhalb des kritischen Punkts in Gegenwart von Katalysatoren. Auch bei diesem Verfahren ist die Bildung von Feststoffen nicht auszuschließen.

- 5 KR 383217 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von TDA aus Destillationsrückständen durch Umsetzung mit wässriger Ammoniaklösung. Dabei wird ein Destillationsrückstand eingesetzt, der einen Gehalt an freiem TDI von unter 1000 ppm aufweist. Die Umsetzung kann unterhalb des kritischen Punkts, im Bereich des kritischen Punkts oder oberhalb des kritischen Punkts von Wasser durchgeführt werden.

10

Nachteilig bei allen beschriebenen Verfahren zur Aufarbeitung von Destillationsrückständen aus der TDI-Herstellung ist, dass es durch die Reaktion des Rückstands mit Wasser zur Bildung von Kohlendioxid und damit zu einem zusätzlichen Druckaufbau im Reaktor kommt. Will man das bei der Aufarbeitung gebildete TDA in den Produktionsprozess zurückführen, muss man im Anschluss an die Hydrolyse das Wasser wieder aufwändig aus der Reaktionsmischung entfernen, da Wasserspuren in der Phosgenierung bereits im ppm-Bereich zu Korrosion und Harnstoffbildung führen. In der Regel entfernt man das Wasser durch Destillation. Bei diesem Schritt werden erneut hochmolekulare Rückstände gebildet, die zu Ausbeuteverlusten an zuvor gebildetem TDA führen. Ein weiterer Nachteil bei der Hydrolyse von TDI-Rückständen mit einem wasserhaltigen Reaktionsgemisch besteht in der geringeren Selektivität. Die bei der Reaktion gebildeten Amine reagieren wie in dem folgenden Schema gezeigt in einer Folgereaktion mit dem Wasser zu sogenannten Aminokresolen.

15

20



25

Auch dieser Prozess führt zu Ausbeuteverlusten an TDA.

- 30 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, wie Polyurethanen und Destillationsrückständen aus der Herstellung von Isocyanaten, insbesondere aus der TDI-Herstellung, zu entwickeln, das einfach und mit hohen Ausbeuten zu betreiben ist.

- 35 Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem die Isocyanataddukte mit reinem Ammoniak umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, umfassend die Schritte:

- a) Umsetzung der Isocyanataddukte mit reinem Ammoniak,
- b) Aufarbeitung der in Schritt a) entstehenden Umsetzungsprodukte,
- c) Rückführung der gebildeten Amine in die Isocyanatproduktion.

5

Bei den Isocyanataddukten kann es sich um Umsetzungsprodukte der Isocyanate mit sich selbst oder mit Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, handeln.

- 10 Beispiele für Isocyanataddukte sind kompakte oder geschäumte Polyurethane, Umsetzungsprodukte von Isocyanaten mit sich selbst, wie Isocyanurate, Uretonimine, Uretdione, Cabodiimide sowie oligomere und polymere Umsetzungsprodukte der Isocyanate. Insbesondere können für das erfindungsgemäße Verfahren Produktionsrückstände aus der Herstellung von Isocyanaten, insbesondere flüssige oder feste Destillationsrück-
- 15 stände aus der TDI- und/oder HDI-Herstellung, eingesetzt werden.

- Bei Einsatz von festen Produktionsrückständen oder Polyurethanen werden diese zunächst zerkleinert, vorzugsweise auf eine Teilchengröße < 100 mm, bevorzugt < 10 mm besonders bevorzugt < 1 mm. Bei Polyurethan-Schaumstoffen erfolgt vor-
- 20 zugsweise eine Kompaktierung, beispielsweise durch Pressen oder Mahlen.

- Bei Einsatz von flüssigen Produktionsrückständen aus der Herstellung von Isocyanaten werden diese zumeist in flüssigem Zustand dem erfindungsgemäßen Verfahren unter-
- 25 zogen.

- Die Destillationsrückstände aus der TDI-Herstellung können direkt aus der Anlage dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt werden. In einer Ausführungsform des Verfahrens können die Destillationsrückstände in flüssigem Zustand zu dem erfindungsgemäßen Verfahren gepumpt werden. Dabei ist jedoch sicherzustellen, dass die Rück-
- 30 stände nicht erstarren, da sie dann nicht mehr verflüssigt werden können. Es ist auch möglich, die Rückstände erstarren zu lassen und in zerkleinerter Form, beispielsweise als Pulver oder Pellets, dem erfindungsgemäßen Verfahren zuzuführen. Dabei haben die zerkleinerten Rückstände vorzugsweise die oben genannte Teilchengröße.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird aus den Destillationsrückständen der Isocyanatherstellung, insbesondere der Herstellung von TDI- und/oder HDI, vor der Umsetzung mit dem Ammoniak das freie Isocyanat abgetrennt. Dies kann beispielsweise mittels Dünnschichtdestillation erfolgen, vor-
- 40 zugsweise jedoch mittels eines „List-Trockners“.

40

Der Destillationsrückstand hat nach dieser Behandlung vorzugsweise noch einen Gehalt an freiem Isocyanat von maximal 5000 ppm (g pro g). Er besteht hauptsächlich

aus oligomeren und polymeren Isocyanat- bzw. Carbodiimid-Addukten. Die genaue Zusammensetzung hängt jeweils stark von den zuvor gewählten Reaktionsbedingungen ab.

- 5 Der Vorteil dieser Verfahrensweise besteht hauptsächlich darin, dass das bereits im Verfahren gebildete Isocyanat nicht noch einmal stofflich umgewandelt wird, außerdem wird die Einsatzmenge für das erfindungsgemäße Verfahren reduziert. Darüber hinaus können im Falle von TDI in dem Listrockner TDI-Dimere zum TDI zurückgespalten werden.

10

Je nach Größe der in der jeweiligen Anlage anfallenden Stoffströme kann es aus wirtschaftlicher Sicht auch sinnvoller sein, die Destillationsrückstände ohne weitere Abtrennung der monomeren Isocyanate direkt einer Ammonolyse zu unterziehen.

- 15 Es ist prinzipiell auch möglich, zur Verbesserung der Handhabbarkeit der Isocyanatrückstände diese in einem geeigneten, organischen Lösemittel, das mit dem Rückstand nicht reagiert, wie z.B. Toluol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol und anderen, aufzunehmen. Diese Ausführungsform ist jedoch nicht bevorzugt, da das Lösungsmittel in einem gesonderten Schritt abgetrennt werden muss.

20

Die Ammonolyse kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Entscheidung hierüber hängt vor allem von der Menge der in der jeweiligen Isocyanatproduktion anfallenden Rückstände ab.

- 25 Die Umsetzung der Isocyanataddukte mit Ammoniak wird so durchgeführt, dass der Ammoniak im überkritischen Zustand oder in der Nähe des kritischen Punkts vorliegt. Dementsprechend wird die Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 100 und 500°C, bevorzugt 100 bis 400°C besonders bevorzugt 100 bis 250°C und einem Druck im Bereich zwischen 100 und 500 bar, bevorzugt 100 bis
30 400 bar und besonders bevorzugt 100 und 380 bar durchgeführt.

- Das Ammoniak muss hinsichtlich der zu spaltenden Bindung mindestens äquimolar vorliegen. Vorzugsweise wird es in einem mindestens 10 %-igen molaren Überschuss eingesetzt. Da die Zusammensetzung der Rückstände stark von den Reaktionsbedingungen im Herstellungsverfahren abhängt und analytisch nicht genau gefasst werden
35 kann, erfolgt die Mengenangabe des Ammoniaks im folgenden in Gew.-%. Vorzugsweise liegt der Ammoniakanteil der Ausgangskomponenten des erfindungsgemäßen Verfahrens im Bereich von 10 Gew.-% bis zu 90 Gew.-%, bevorzugt 30 - 70 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

40

Die Reaktion kann in Rohrreaktoren, in Kesseln oder in Rührkesselkaskaden durchgeführt werden. Die Verweilzeit liegt vorzugsweise zwischen 30 Sekunden und 5 Stunden, bevorzugt zwischen 1 Minute und 1 Stunde.

- 5 Die Aufarbeitung des Umsetzungsprodukts aus dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt allgemein durch Abtrennung der leicht flüchtigen Bestandteile, insbesondere des überschüssigen Ammoniaks, Auftrennung der Spaltprodukte und deren Aufarbeitung. Bei den Spaltprodukten handelt es sich zum einen um die den Isocyanaten zugrundeliegenden Amine und, im Falle der Ammonolyse von Polyurethanen, zusätz-
10 lich um die um die dem Polyurethan zugrundeliegenden Alkoholkomponenten.

Das Umsetzungsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem Reaktor zu-
meist kontinuierlich entnommen und aufgearbeitet. Beim bevorzugten lösungsmittel-
freien Verfahren ist das Umsetzungsprodukt bei vollständiger Umsetzung einphasig.

15

Die Aufarbeitung soll am Beispiel des TDI-Rückstands näher beschrieben werden. In
ähnlicher Weise erfolgt auch die Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte aus anderen
Verfahren, wie beispielsweise HDI.

- 20 Zunächst erfolgt die Abtrennung des im Überschuss eingesetzten Ammoniaks, vor-
zugsweise durch Flash und/oder Strippen, und anschließend die Abtrennung des TDA,
vorzugsweise mittels Destillation oder Kristallisation. Das abgetrennte Ammoniak kann
wieder verdichtet und in die Ammonolyse zurückgeführt oder energetisch genutzt wer-
den.

25

Das abgetrennte TDA kann nach entsprechender Reinigung und Aufarbeitung entwe-
der dem Phosgenierungsreaktor des TDI-Prozesses zugesetzt oder dem Reaktions-
gemisch, das bei der TDA-Herstellung durch Hydrierung von Dinitrotoluol den Hydrier-
reaktor verlässt, vor der Aufarbeitung zum reinen TDA zugeführt werden. Die letztge-
nannte Verfahrensvariante hat den Vorteil, dass der Aufarbeitungsschritt nach der
30 Ammonolyse vereinfacht oder gegebenenfalls ganz eingespart werden kann. Die
Nebenprodukte der Ammonolyse können dann im Verfahrensschritt der TDA-
Aufarbeitung mit dem TDA-Teer aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

- 35 Nach der Ammonolyse noch verbleibende Rückstände können auf übliche Weise ent-
sorgt werden, beispielsweise durch Verbrennung. Bei den verbleibenden Rückständen
handelt es sich beispielsweise um nicht umgesetzte Edukte, um Guanidine oder, ins-
besondere bei der Ammonolyse von Polyurethanen, um Harnstoffe. Diese Nebenpro-
dukte können vor der Rückführung der Amine in das Verfahren zur Herstellung der
40 Polyisocyanate abgetrennt werden. Es ist jedoch auch möglich, das TDA ungereinigt
dem aus der Hydrierung entnommenen TDA-Strom zuzuführen. In der anschließenden
Reinigung werden die enthaltenen Verunreinigungen mit entfernt.

Beim Einsatz von Polyurethanschäumen in der Ammonolyse kann der Reaktionsaus-
trag nach der Abtrennung des Ammoniaks ohne weitere Aufarbeitung oder nach der
Abtrennung von Nebenprodukten auch zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch
5 Anlagerung von Alkylenoxiden verwendet werden. Es ist natürlich auch möglich, das
gereinigte TDA mit Alkylenoxiden zu Polyetheralkoholen umzusetzen.

Ein schematisches Verfahrensfliessbild für die Umsetzung eines flüssigen Isocya-
natrückstands wird in Bild 1 gezeigt. Dabei wird der Produktionsrückstand 1 entweder
10 zunächst in einen Pufferbehälter 2 oder direkt mit einer Pumpe 16 zu einem statischen
Mischer 5 gefahren. Von dort wird er mit einer Pumpe 16 zu einem statischen Mischer
5 gefördert und dabei auf das gewünschte Druckniveau gebracht. Im statischen Mi-
scher wird er mit Ammoniak gemischt. Dieser Ammoniak setzt sich zusammen aus
15 einem Feedstrom 3 und optional einem Recyclestrom 14. Beide Ströme werden mit
dem Verdichter 15 auf den gewünschten Druck verdichtet und bei Bedarf in einem Puf-
ferbehälter 4 zwischengelagert. Beide Feedströme können prinzipiell bereits vor dem
statischen Mischer auf Reaktionstemperatur vorgeheizt werden. Ergänzend oder auch
alternativ folgt ein weiterer Wärmetauscher 6 hinter dem statischen Mischer, ehe das
Gemisch in einem Reaktor 7 umgesetzt wird. Anschließend wird der Reaktionsaus-
20 trag in einem Kühler 8 abgekühlt und an einer Druckhaltevorrichtung 9 entspannt. Der Küh-
ler 8 kann prinzipiell auch als Wärmeverbundapparat ausgeführt sein, in dem z.B. der
Kreislaufstrom 14 vorgeheizt wird. In einem Abscheider 10 wird die flüssige TDA-
haltige Phase vom überschüssigen Ammoniak abgetrennt. Die Ammoniakphase wird
als Kreislaufstrom 14 zurückgefahren und vor dem Verdichter 15 wieder eingespeist.
25 Das gebildete Amin wird in einer nachgeschalteten Kolonne 11 von nicht umgesetztem
Rückstand 13 abdestilliert. Das so gereinigte Amin kann in einer Isocyanatanlage wie-
der eingesetzt werden. Der Rückstand 13 wird entsorgt.

Bild 2 zeigt ein schematisches Verfahrensfliessbild für die Umsetzung eines festen Iso-
30 cyanatrückstands. Das Verfahren ähnelt dem zur Aufarbeitung der flüssigen Rückstän-
de. Allerdings muss der feste Rückstand zunächst mit einer Mühle 17 zerkleinert wer-
den. Auf den Behälter 4 kann man hier verzichten.

Bei der Umsetzung von Polyurethanrückständen nach dem erfindungsgemäßen Ver-
35 fahren werden die bei der Reaktion gebildeten Polyole nach der Abtrennung des Amins
entweder direkt ohne Abtrennung der nicht umgesetzten Edukte zur Herstellung von
Polyurethanen verwendet oder gereinigt, beispielsweise durch Destillation oder Extrak-
tion. Danach können sie wieder zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden.

40 Das Verfahren hat gegenüber der Hydrolyse von Isocyanataddukten erhebliche Vortei-
le. So kann das Verfahren bei niedrigeren Drücken und Temperaturen betrieben wer-

den, da der kritische Punkt von Ammoniak niedriger ist als der von Wasser und von Gemischen aus Wasser und Ammoniak.

5 Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Wasser eingesetzt und gebildet wird, kann die aufwändige Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsprodukt entfallen. Dies ist besonders bedeutsam, da bereits Spuren von Wasser bei der Phosgenierung der Amine zu Betriebsstörungen infolge von Feststoffbildung und/oder Korrosion führen können.

10 Darüber hinaus wird im Falle der Umsetzung von Isocyanataddukten auf Basis von TDI eine höhere Selektivität zum TDA erzielt, da es nicht zur Bildung von Aminokresolen durch Folgereaktionen mit Wasser kommen kann.

15 Weiterhin entsteht bei der Ammonolyse kein Kohlendioxid, das zu einem Druckanstieg im Reaktor führen würde.

Das Verfahren soll an den nachstehenden Beispielen näher beschrieben werden.

20 Die Apparatur besteht aus einem 5 ml Autoklav aus Inconel 625, der mit einem Thermoelement, einer Bestscheibe (Bestdruck 400 bar), einem Manometer und einem Hochdruckventil ausgestattet ist. Die Apparatur kann mit einer Ölpumpe evakuiert und unter Inertgas befüllt und entleert werden.

25 Bei einem typischen Ansatz wurde der Reaktor mit 0,07 g umzusetzendem Edukt gemäß Tabelle gefüllt. Anschließend wurde Ammoniak einkondensiert. Die Beheizung des Reaktors erfolgte in einem Ofen. Nach 30 min wurde der Reaktor aus dem Ofen genommen, abgekühlt und entspannt. Die Ausbeuten wurden mittels kalibrierter Gaschromatographie (GC)-Messungen ermittelt. Die eingesetzten Ausgangsprodukte, die Drücke, die Temperaturen bei der Umsetzung und die GC-Ausbeuten sind in nach-
30 folgender Tabelle dargestellt.

Beispiele:

Edukt	Oligomeres Carbodiimid auf Basis TDI	Listrückstand (TDI-Gehalt <1 Gew.-%)	Listrückstand (TDI-Gehalt <1 Gew.-%)	Listrückstand (TDI-Gehalt <1 Gew.-%) (V)	PU-Schaum
Temp. [°C]	185	148	137	86	150
Druck [bar]	200	380	180	320	176
Gew.-% NH ₃ im Gesamtgemisch	60	90	90	90	75
TDA-Ausbeute	>90%	>90	86	20	84

V – Vergleichsbeispiel mit nichtkritischem Ammoniak

- 5 Bei dem PU-Schaum handelte es sich um einen Polyurethan-Blockweichschaumstoff auf Basis von TDI und einem dreifunktionellen Polyetheralkohol auf Basis von Glycerin, Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 36 mgKOH/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, umfassend die Schritte
 - 5 a) Umsetzung der Isocyanataddukte mit reinem Ammoniak,
 - b) Aufarbeitung der in Schritt a) entstehenden Umsetzungsprodukte,
 - c) Rückführung der gebildeten Amine in die Isocyanatproduktion.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung so geführt wird, dass das Ammoniak im überkritischen Zustand oder in der Nähe des kritischen Punkts vorliegt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniak hinsichtlich der zu spaltenden Bindung mindestens äquimolar vorliegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 100 und 500°C und einem Druck im Bereich zwischen 100 und 500 bar durchgeführt wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanataddukte Umsetzungsprodukte der Isocyanate mit sich selbst oder mit Verbindungen mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren können, sind.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanataddukte ausgewählt sind aus der Gruppe, enthaltend kompakte oder geschäumte Polyurethane, Isocyanurate, Uretonimine, Uretidione, Cabodiimide sowie oligomere und polymere Umsetzungsprodukte der Isocyanate.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanataddukte flüssige oder feste Destillationsrückstände aus der Herstellung von Isocyanaten sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanataddukte flüssige oder feste Destillationsrückstände aus der TDI-Herstellung sind.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Isocyanataddukte vor der Umsetzung zerkleinert werden.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die festen Isocyanataddukte vor der Umsetzung auf eine Teilchengröße < 100 mm zerkleinert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Rohrreaktoren, in Kesseln oder in Rührkesselkaskaden durchgeführt wird.
 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Destillationsrückständen der TDI-Herstellung vor der Umsetzung mit dem Ammoniak das freie TDI abgetrennt wird.
- 5

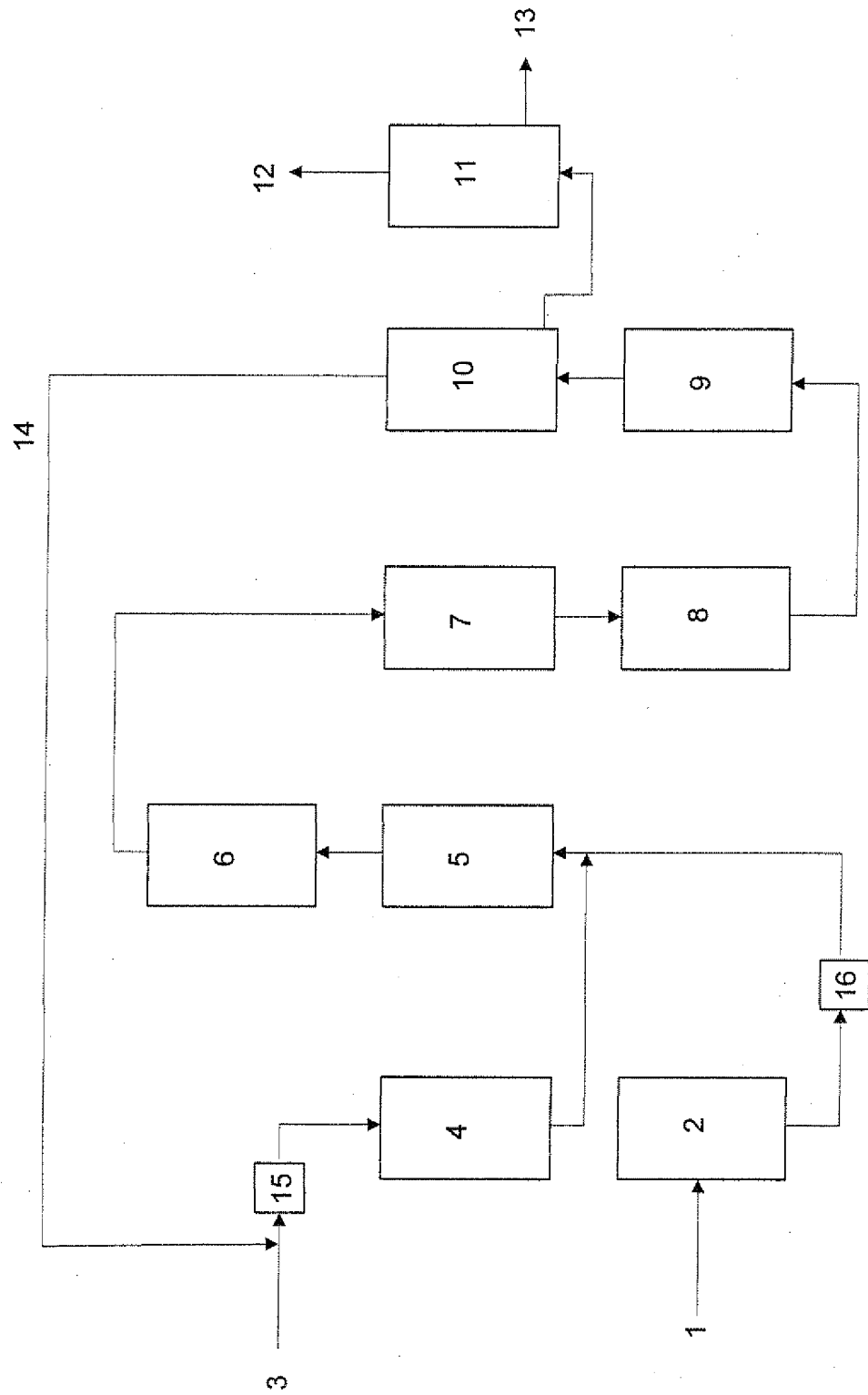


Bild 1

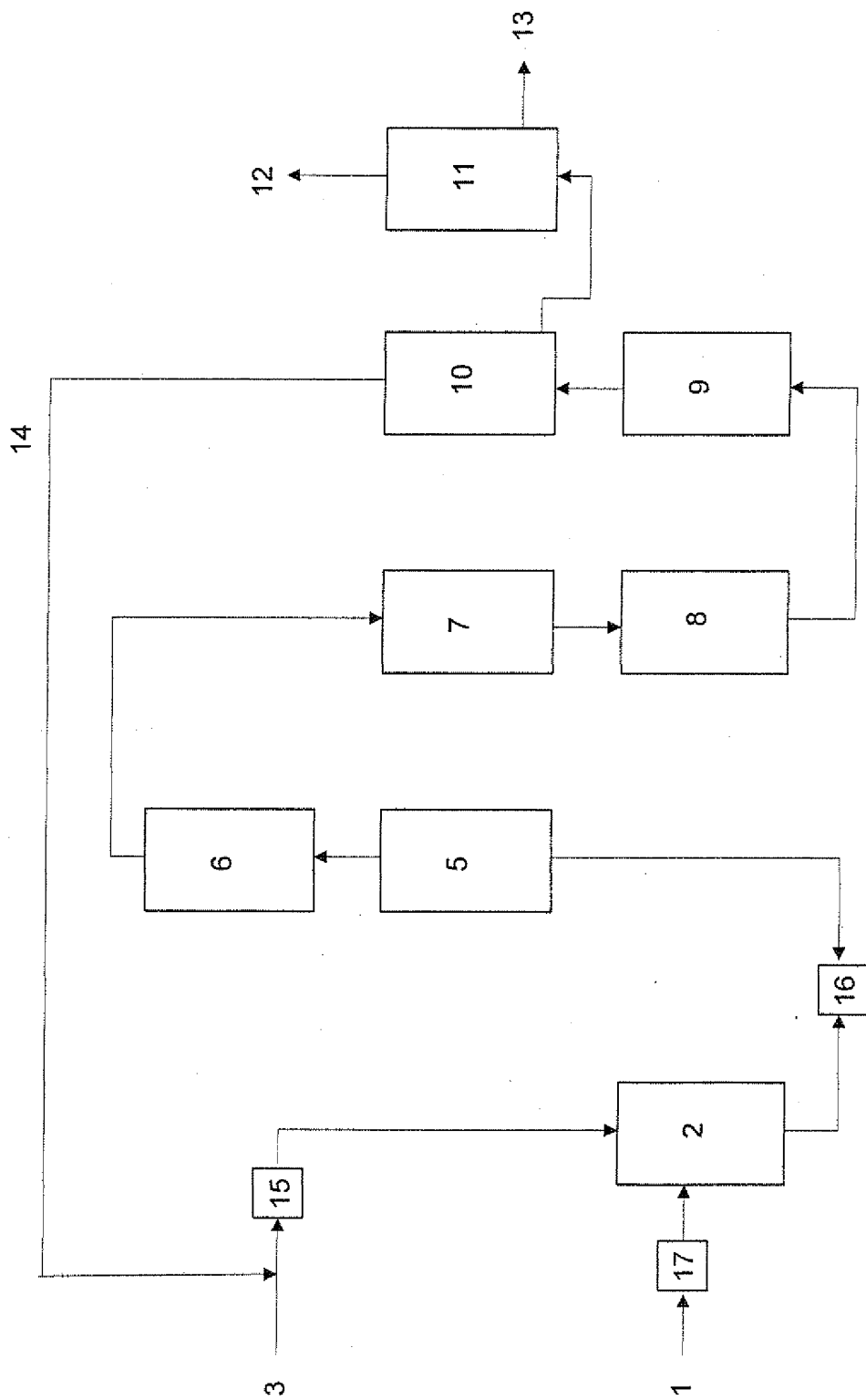


Bild 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063231A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C263/20 C07C265/10

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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 378 748 A (BAYER AG) 25 August 1978 (1978-08-25) cited in the application examples 1-3	1-12
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 200147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2001-438602 XP002399176 & KR 2001 001 488 A (KOREA RES INST CHEM TECHNOLOGY) 5 January 2001 (2001-01-05) cited in the application abstract ----- -/--	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2006

Date of mailing of the international search report

27/09/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

BUTKOWSKYJ-WALKIW, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063231

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/108656 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION; HAN, KEE-DO; HAN, JOO-HEE; CHUNG, CHANG-M) 16 December 2004 (2004-12-16) cited in the application claims 1-19 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063231

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2378748	A	25-08-1978	BE 863344 A1	26-07-1978
			DE 2703313 A1	03-08-1978
			ES 466357 A1	01-10-1978
<hr/>				
KR 2001001488	A	05-01-2001	NONE	
<hr/>				
WO 2004108656	A	16-12-2004	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C263/20 C07C265/10		
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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 378 748 A (BAYER AG) 25. August 1978 (1978-08-25) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-3	1-12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200147 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2001-438602 XP002399176 & KR 2001 001 488 A (KOREA RES INST CHEM TECHNOLOGY) 5. Januar 2001 (2001-01-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-12
	----- -/--	
<input checked="" 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		"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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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 naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. September 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27/09/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter BUTKOWSKYJ-WALKIW, T

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/108656 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION; HAN, KEE-DO; HAN, JOO-HEE; CHUNG, CHANG-M) 16. Dezember 2004 (2004-12-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-19 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2378748	A	25-08-1978	BE 863344 A1	26-07-1978
			DE 2703313 A1	03-08-1978
			ES 466357 A1	01-10-1978
<hr/>				
KR 2001001488	A	05-01-2001	KEINE	
<hr/>				
WO 2004108656	A	16-12-2004	KEINE	
<hr/>				