

(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  
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/00569 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05610

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Juni 2000 (16.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 28 741.4 23. Juni 1999 (23.06.1999) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REIF, Martin** [DE/DE]; Schanzstrasse 25, D-67063 Ludwigshafen (DE). **VAN DEN ABEEL, Peter** [BE/BE]; Zegersdreef 108, B-2930 Brasschaat (BE). **NEVEJANS, Filip** [BE/BE]; Baljuwstraat 14/6, B-9120 Beveren-Waas

(BE). **SCHWARZ, Hans, Volkmar** [DE/BE]; Avenue de Dauphins 26, B-1410 Waterloo (BE). **PENZEL, Ulrich** [DE/DE]; Winzergasse 12, D-01945 Tettau (DE). **SCHARR, Volker** [DE/DE]; Rathenaustrasse 16, D-01968 Senftenberg (DE).

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, CN, HU, JP, KR, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

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.



**WO 01/00569 A1**

(54) **Title:** LIGHT ISOCYANATES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** HELLE ISOCYANATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to light isocyanates, to a method for producing light isocyanates and to their use in urethane compounds, especially in polyurethane, for example polyurethane foams.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft helle Isocyanate, ein Verfahren zur Herstellung von hellen Isocyanaten sowie deren Verwendung in Urethanverbindungen, insbesondere in Polyurethanen, beispielsweise in Polyurethanschäumen.

5

---

**Helle Isocyanate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

---

10 Die Erfindung betrifft helle Isocyanate, ein Verfahren zur Herstellung von hellen Isocyanaten sowie deren Verwendung in Urethanverbindungen, insbesondere in Polyurethanen, beispielsweise in Polyurethanschäumen.

Isocyanate und Isocyanatgemische werden nach bekannten Verfahren durch  
15 Phosgenierung der entsprechenden Amine hergestellt. Für Polyurethanschäume finden beispielsweise di- oder polyfunktionelle aromatische Isocyanate der Diphenylmethandiisocyanat-Reihe (MDI) Anwendung. Bedingt durch den Herstellungsprozeß werden nach der Phosgenierung und der anschließenden Aufarbeitung (Abtrennung des Lösemittels; Abtrennen von monomerem MDI) oft dunkel gefärbte Produkte erhalten, die wiederum gelblich verfärbte Polyurethanschäume oder andere, ebenfalls verfärbte PUR-Materialien ergeben. Dies ist unerwünscht, da eine solche Färbung den visuellen Gesamteindruck beeinträchtigt und geringfügige Inhomogenitäten hervortreten läßt, z. B. als Schlieren in den  
20 erhaltenen Schäumen. Helle Isocyanate, bzw. Isocyanate, die eine reduzierte Menge an farbgebenden Komponenten enthalten, werden deshalb als Rohstoffe  
25 bevorzugt.

Es hat daher nie an Versuchen gefehlt, Polyisocyanate, insbesondere solche der Diphenylmethandiisocyanat-Reihe, mit heller Farbe zu erhalten. Zur empirischen

Farbaufhellung von MDI sind zahlreiche Methoden bekannt. Die Natur der störenden Farbkörper ist bisher jedoch nur unzureichend geklärt.

Die bislang bekannten Verfahren lassen sich in vier Gruppen unterteilen:

5

1. Verfahren, bei denen das Ausgangsmaterial Diaminodiphenylmethan (MDA) bzw. dessen Oligomere einer Behandlung und/oder Reinigung unterzogen wurde

10 Die EP-A 0 546 398 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-MDI, bei dem das als Edukt verwendete Polymethylenpolyphenylenpolyamin vor der Phosgenierung angesäuert wird.

15 Die EP-A 0 446 781 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-MDA (monomere und oligomere Polymethylenpolyphenylenpolyamine), die zuerst mit Wasserstoff behandelt und anschließend einer Phosgenierung unterzogen werden, wobei ein helleres MDI erhalten wird.

20 Die obengenannten Verfahren ergeben nur eine geringfügige Farbverbesserung, da die Farbkörper im MDI erfahrungsgemäß nicht nur aus bestimmten MDA-Nebenkomponenten entstehen, sondern auch aus Farbprecursoren resultieren, die durch Nebenreaktionen während der Phosgenierung gebildet werden.

2. Verfahrenstechnische Lösungen im Phosgenierungsprozeß

25

Die US-A 5 364 958 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, bei dem nach der Phosgenierung das Phosgen bei niedriger Temperatur vollstän-

dig entfernt wird und anschließend das Isocyanat in der Wärme mit HCl-Gas behandelt wird.

In der DE 19817691.0 wird ein Verfahren zur Herstellung von MDI-/PMDI-  
5 Mischungen mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Iodfarbzahl durch Einhaltung definierter Parameter in der Phosgenierungsreaktion beschrieben. Insbesondere ist hier die Einhaltung bestimmter Phosgen/HCl-Verhältnisse in der Reaktionsstufe erforderlich. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine Variation der Parameter in der Phosgenierung erschwert  
10 und dadurch die Qualität der Phosgenierung sehr anfällig wird. Durch die fehlende Flexibilität der Parameter in der Phosgenierung wird außerdem eine praktische Durchführung der Phosgenierung sehr schwierig und erfordert einen hohen technischen Aufwand.

15 Verfahren der genannten Art versuchen zwar an der richtigen Stelle die Verfärbungen verursachenden Komponenten abzutrennen, sie sind jedoch sowohl aufgrund ihres hohen technischen Aufwands bzw. der hohen Kosten als auch in ihrem Farbaufhellungseffekt zu wenig effizient, da der Abbau von Farbvorläufern durch unvollständig ablaufende chemische Reaktionen nur in geringem Umfang  
20 erfolgt.

3. Zusatz von Farbaufhellungs-Additiven zum nach der Phosgenierung und vor der Aufarbeitung erhaltenen Isocyanat-Rohprodukt.

25 Die EP-A 0 581 100 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, bei dem nach der Phosgenierung ein chemisches Reduktionsmittel vor dem Abtrennen von Lösemittel zugegeben wird, wobei gemäß dieser Druckschrift ebenfalls helle Produkte erhalten werden.

Gemäß der US-A 4 465 639 wird dem nach der Phosgenierung erhaltenen Rohprodukt zur Farbaufhellung Wasser zugesetzt. Zum gleichen Zweck beschreiben die EP-A 538 500, EP-A 0 445 602 und EP-A 0 467 125 den Zusatz von Carbon-  
5 säuren, Alkanolen bzw. Polyetherpolyolen nach der Phosgenierung.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Farbaufhellung sind zwar effizient, sie weisen jedoch Nachteile dahingehend auf, daß neben der Farbaufhellung die zugegebenen Additive Reaktionen mit den als Produkt anfallenden Isocyanaten ein-  
10 gehen und daraus beispielsweise in der Regel eine unerwünschte Verminderung des Isocyanatgehalts resultiert. Außerdem besteht die Gefahr der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im MDI.

#### 4. Nachbehandlung des Endprodukts

15

Die EP-A 0 133 538 beschreibt die Reinigung von Isocyanaten durch Extraktion, wodurch Fraktionen eines hellen MDI erhalten werden.

Die EP-A 0 561 225 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten oder  
20 Isocyanatgemischen, die laut dieser Schrift keine farbgebenden Komponenten aufweisen, wobei die Isocyanate nach der Phosgenierung der entsprechenden Amine einer Wasserstoffbehandlung bei einem Druck von 1 bis 150 bar und einer Temperatur von 100 bis 180 °C unterworfen werden. Dabei werden gemäß den dort beschriebenen Beispielen Isocyanat-Endprodukte als solche oder in Form  
25 ihrer Lösungen in geeigneten Lösemitteln hydriert.

Diese farbverbessernden Nachbehandlungen der Isocyanat-Endprodukte nach der vollständigen Abtrennung des Lösemittels bei erhöhter Temperatur sind ebenfalls wenig effizient, da durch die hohen Temperaturen, die bei der Aufarbeitung, insbesondere dem Abdestillieren des Lösemittels und (bei der Herstellung von Polymer-MDI) dem Abtrennen von monomerem MDI auftreten, bereits stabile Farbkörper entstanden sind, die chemisch nur noch schwer abzubauen sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten, die keine oder nur geringe Mengen an farbgebenden Komponenten aufweisen, zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten zur Verfügung stellen, das ohne die oben genannten Behandlungsschritte zu hellen Isocyanaten führt, die zur Herstellung von Polyurethanen oder deren Vorläufern geeignet sind, die keine oder nur eine geringe Färbung aufweisen.

15

Die erfindungsgemäße Aufgabe konnte überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß bei der Herstellung der Isocyanate Phosgen eingesetzt wird, das weniger als 50 ppm an Brom oder bromhaltigen Verbindungen oder Iod oder iodhaltigen Verbindungen aufweist.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Phosgen, weniger als 50 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.

25

Unter Brom oder Iod in molekularer Form werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche Moleküle verstanden, die lediglich aus Brom- oder Iodatomen bestehen. Unter Brom oder Iod in gebundener Form werden Moleküle verstanden,

die neben Brom oder Iod noch weitere, von den genannten Atomen jeweils verschiedene Atome enthalten.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Phosgen enthält damit  
5 weniger als 50 ppm Brom oder Bromverbindungen oder Iod oder Iodverbindungen; oder Brom und Iod; oder Brom und Iod und Bromverbindungen; oder Iodverbindungen und Brom und Iod; oder Bromverbindungen und Iodverbindungen; oder Brom und Iod und Bromverbindungen und Iodverbindungen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren führt dabei zu Isocyanaten, die gewünschtenfalls ohne die oben angegebenen zusätzlichen Behandlungen bereits zur Herstellung von Urethanverbindungen wie Polyurethanen oder deren Vorläufern einsetzbar sind, die keine oder nur eine geringe Färbung aufweisen.

15 Das erfindungsgemäße Ergebnis war insofern besonders überraschend als bislang nicht bekannt war, daß bereits äußerst geringe Spuren von molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen im zur Herstellung von Isocyanaten eingesetzten Phosgen ausreichen, um die Produktfarbe in unerwünschter Weise beeinflussen.

20

Das zur Herstellung von Isocyanaten eingesetzte Phosgen weist in der Regel einen bestimmten Gehalt an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen auf. Der Gehalt an Brom oder Iod oder solchen Gemischen im Phosgen resultiert aus dem zur Phosgenherstellung eingesetzten Chlor,  
25 das üblicherweise einen bestimmten Anteil an Brom oder Iod oder deren Gemisch aufweist. Der Gehalt des Chlors an Brom oder Iod oder deren Gemisch resultiert wiederum in der Regel aus dem entsprechenden Gehalt des zur Chlorherstellung verwendeten Salzes. Bislang war jedoch anzunehmen, daß das im Chlor bei der

Phosgensynthese vorliegende Brom bzw. BrCl zur Bildung von Dibromphosgen bzw. Brom-Chlorphosgen (analog zur Bildung von COBrF aus CO + BrF<sub>3</sub>; s. W. Kwasnik in "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Herausgeber: G. Brauer, Band 1, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, S. 224) führt.

5 Diese Verbindungen sollten dann, analog zum Phosgen, mit Aminen unter Bildung von Isocyanaten und Bromwasserstoff reagieren (US 2 733 254). Analoge Reaktionen sind für Iod anzunehmen.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzende Phosgen mit niedri-

10 gem Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Arten hergestellt werden. Eine Möglichkeit einen niedrigen Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen im Phosgen zu garantieren ist beispielsweise die Verwendung von Ausgangsverbindungen bei der Phosgenherstellung, die bereits einen entsprechend niedrigen Ge-

15 halt an Brom oder Iod oder deren Gemisch aufweisen. Insbesondere bietet sich hierbei die Verwendung von Chlor mit einem entsprechend niedrigen Gehalt an Brom oder Iod oder deren Gemisch an.

Verfahren zur Herstellung von entsprechendem Chlor mit einem niedrigen Gehalt

20 an Brom oder Iod oder deren Gemisch sind in der Fachwelt bekannt. Grundsätzlich kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedes Chlor eingesetzt werden, das die o. g. Spezifikation erfüllt, d.h., weniger als etwa 50 ppm Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen, beispielsweise 25 ppm oder weniger, aufweist. So kann beispielsweise Chlor eingesetzt werden, das durch Elektrolyse-

25 Verfahren oder Oxidation von HCl, z.B. nach dem Deacon-Prozeß hergestellt wurde. In der US 3,660,261 wird die Herstellung von Chlor mit einem besonders niedrigen Gehalt an Brom durch oxidative Behandlung des für die Elektrolyse verwendeten Salzes beschrieben. Alternativ dazu ist die Entfernung von Brom oder Iod oder deren Gemisch aus Chlor mittels Destillation, selektiver Kondensa-

30 tion des Broms oder Iods im Chlorstrom oder durch Reaktionen mit Stoffen, die

selektiv mit Brom oder Iod oder deren Gemisch reagieren, möglich, wie es beispielsweise in der JP 0075319 beschrieben wird. Natürlich können auch entsprechend geeignete Ausgangsstoffe für die Chlorsynthese eingesetzt werden, die selbst im wesentlichen kein Brom oder Iod oder deren Gemisch enthalten, z. B. im  
5 wesentlichen brom- und iodfreies Salz oder brom- und iodfreie HCl. Geeignete Verfahren sind beispielsweise in der DE-OS 18 00 844, der DE-AS 12 55 643 oder in der DE-A1 197 26 530 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von bromarmem Chlor ist in Ullmann's  
10 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A6, S. 463 und Abbildung 70 auf S. 465 beschrieben: Bei der Wäsche von gasförmigem bromreichem Chlor mit flüssigem bromarmen Chlor im Gegenstrom verarmt das zu reinigende Chlorgas an Brom und das flüssige Chlor reichert sich mit Brom an. Zur Inbetriebnahme einer entsprechenden Anlage ist die Bereitstellung einer ausreichenden  
15 Menge an bromarmen flüssigen Chlor notwendig, anschließend kann ein Teilstrom des gewonnenen bromärmeren Chlors verflüssigt und zur Wäsche des bromreicheren Chlors benutzt werden. Dieses Verfahren wird in Kolonnen mit üblichen trennwirksamen Einbauten wie Böden, Füllkörpern oder Packungen durchgeführt. Der erreichte Abreicherungsgrad an Brom oder Iod oder deren  
20 Gemisch hängt in der für Absorptions- und Destillationsverfahren üblichen Weise von Systemdruck, den Strommengen, den Konzentrationen und den verwendeten Einbauten ab; die Auslegung der Kolonne anhand des gewünschten Brom-Abreicherungsgrads ist daher eine reine Routineaufgabe.

25 Das so erhältliche, weitgehend brom- und iodfreie Chlor kann anschließend im Rahmen üblicher und bekannter Prozesse wie sie z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3. Aufl., Bd. 13, Seite 494-500 beschrieben sind, zu Phosgen umgesetzt werden.

30 Ein weiterer Weg Phosgen mit einem niedrigen Gehalt an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder deren Gemisch zu erhalten ist die Abtrennung von

molekularem und gebundenem Brom und Iod aus dem Phosgen selbst. Auch hier können im Prinzip wieder alle gängigen Trennverfahren eingesetzt werden, beispielsweise Destillation, Adsorption und dergleichen. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist letztlich ausschließlich die Einhaltung der oben genannten Obergrenze für die Konzentration an molekularem oder gebundenem Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen entscheidend.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Phosgen eingesetzt, das einen Gehalt an Brom oder Iod oder den oben genannten Gemischen von weniger als 40 ppm, 35 ppm, 30 ppm oder 25 ppm oder weniger, insbesondere von 10 ppm oder weniger aufweist.

Die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens stattfindende Isocyanatherstellung wird in einer dem Fachmann bekannten Weise durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen in überstöchiometrischer Menge durchgeführt. Anwendbar sind grundsätzlich alle Verfahren, bei denen ein primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr primären Aminen mit Phosgen unter Bildung einer oder mehrerer Isocyanatgruppen umgesetzt wird.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren, d.h., die Umsetzung des Amins oder des Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit dem Phosgen in einem Lösemittel oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Lösemitteln durchgeführt.

25

Als Lösemittel können alle für die Herstellung von Isocyanaten geeigneten Lösemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise sind dies inerte aromatische, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe bzw. deren halogenierte Derivate. Beispiele

für solche Lösemittel sind aromatische Verbindungen wie Mono- oder Dichlorbenzol, beispielsweise o-Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, Naphthalinderivate wie Tetralin oder Decalin, Alkane mit etwa 5 bis etwa 12 C-Atomen wie Hexan, Heptan, Octan, Nonan oder Decan, Cycloalkane wie Cyclohexan, inerte Ester und  
5 inerte Ether wie Ethyl- oder Butylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Diphenyl-  
ether.

Als Amine eignen sich prinzipiell alle primären Amine die in geeigneter Weise mit Phosgen zu Isocyanaten reagieren können. Geeignet sind prinzipiell alle linearen  
10 ren oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen primären Mono- oder Polyamine, sofern diese mit Phosgen zu Isocyanaten umgesetzt werden können. Beispiele für geeignete Amine sind 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentamethylendiamin, 1,6-Hexamethylendiamin und die entsprechenden höheren Homologen dieser Reihe,  
15 Isophorondiamin (IPDA), Cyclohexyldiamin, Cyclohexylamin, Anilin, Phenylendiamin, p-Toluidin, 1,5-Naphthylendiamin, 2,4- oder 2,6-Toluylendiamin oder deren Gemisch, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiamin oder deren Gemische sowie höhermolekulare isomere, oligomere oder polymere Derivate der obengenannten Amine und Polyamine. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform  
20 der vorliegenden Erfindung wird als Amin ein Amin der Diphenylmethandiamin-Reihe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt.

Nach Durchlaufen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen die obengenannten Verbindungen in Form der entsprechenden Isocyanate vor, z.B. als 1,6-  
25 Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, Phenylisocyanat, Phenylendiisocyanat, 4-Toluylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat oder deren entsprechende Gemische, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder Gemische aus zwei oder mehr davon, sowie als höhermolekulare oligomere oder poly-

mere Derivate der obengenannten Isocyanate oder als Gemische aus zwei oder mehr der genannten Isocyanate oder Isocyanatgemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als  
5 Amine die isomeren, primären Diphenylmethandiamine (MDA) bzw. deren oligomere oder polymere Derivate eingesetzt, d.h., die Amine der Diphenylmethandiamin-Reihe. Diphenylmethandiamin, dessen Oligomere oder Polymere werden beispielsweise durch Kondensation von Anilin mit Formaldehyd erhalten. Auch solche Oligo- oder Polyamine oder deren Gemische werden im Rahmen einer be-  
10 vorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt.

Die Umsetzung des im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzusetzenden und im Rahmen der oben genannten Einschränkungen brom- und iodarmen oder sogar brom- und iodfreien Phosgens mit einem der obengenannten Amine oder einem  
15 Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine, kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Wird eine einstufige Umsetzung durchgeführt, so erfolgt diese Umsetzung vorzugsweise bei etwa 60 bis 200 °C, beispielsweise bei etwa 130 bis 180 °C.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Umsetzung beispielsweise auch zweistufig durchgeführt werden. Hierbei wird in einer ersten Stufe die Umsetzung des Phosgens mit dem Amin oder dem Gemisch aus zwei oder mehr Aminen, bei einer Temperatur zwischen etwa 0 und etwa 130 °C, beispielsweise etwa 20 bis etwa 110 °C oder etwa 40 bis etwa 70 °C durchgeführt, wobei für die  
25 Reaktion zwischen Amin und Phosgen eine Zeitspanne von etwa 1 min bis etwa 2 h eingeräumt wird. Anschließend wird in einer zweiten Stufe die Temperatur, beispielsweise während einer Zeitspanne von etwa 1 min bis etwa 5 h, beispielsweise innerhalb von etwa 1 min bis etwa 3 h, auf etwa 60 bis etwa 190 °C, insbesondere etwa 70 bis 170 °C, erhöht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Umsetzung in zwei Stufen durchgeführt.

- 5 Während der Umsetzung kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erhöhter Druck angelegt werden, beispielsweise bis zu etwa 100 bar oder weniger, beispielsweise etwa 1 bar bis etwa 50 bar oder etwa 2 bar bis etwa 25 bar oder etwa 3 bar bis etwa 12 bar. Die Umsetzung kann jedoch auch drucklos erfolgen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird daher bei Umgebungsdruck, in der Regel etwa 1 bar gearbeitet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann zudem bei gegenüber dem Umgebungsdruck reduzierten Druck gearbeitet werden.

15

- Überschüssiges Phosgen wird vorzugsweise im Anschluß an die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 50 bis 180 °C entfernt. Die Entfernung der restlichen Spuren des Lösemittels erfolgt vorzugsweise unter vermindertem Druck, beispielsweise sollte der Druck etwa 500 mbar oder weniger, bevorzugt weniger als
- 20 100 mbar betragen. Im Allgemeinen werden dabei die verschiedenen Komponenten in der Reihe der Siedepunkte abgetrennt, wobei auch die Abtrennung von Gemischen der verschiedenen Komponenten in einer einzigen Verfahrensstufe möglich ist.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind helle Isocyanate, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Isocyanaten, herstellbar gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren oder nach einem solchen Verfahren hergestellt, zur Herstellung von Urethanverbindungen, insbesondere von Polyurethanen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Isocyanate bei der Herstellung von Polyurethanschäumen eingesetzt, wie sie beispielsweise als Hartschäume, Halbhart-, Integral- und Weichschäume im Handel erhältlich sind.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

10

Bei allen Beispielen wurde der Bromgehalt im Phosgen aus dem Bromgehalt des für die Phosgensynthese verwendeten Chlors errechnet. Der Bromgehalt im Chlor wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

15 Die in den Beispielen enthaltenen Viskositätsangaben wurden auf einem Lauda CD 20 Viskosimeter bei 25°C erhalten.

Beispiel 1: Herstellung der MDI-Proben:

20 100 g Polymer-MDA, gelöst in 1,3 Liter Monochlorbenzol werden in einem 6 Liter Rührreaktor mit 200 g Phosgen, gelöst in 1,3 Liter Monochlorbenzol, bei 50 bis 80 °C, drucklos umgesetzt. Die Temperatur wird während 1 – 2 Stunden auf etwa 120 °C erhöht, wobei die Umsetzung zu den Isocyanaten (125g) erfolgt. Anschließend wird unter schonenden Bedingungen (110 °C, 100 mbar) Restphosgen und Monochlorbenzol abdestilliert. Die lösemittelfreie Roh-MDI Probe wird an-  
25 schließend 45 Minuten bei 180 °C und einem Druck von 10 mbar nachbehandelt.

Die Phosgenierungen gemäß den Beispielen 1 bis 3 wurden unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Die Versuche unterschieden sich lediglich durch den Bromgehalt im Phosgen.

5 Beispiel 1:

- a. Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von weniger als 10 ppm eingesetzt.
- 10 b. Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von 50 ppm eingesetzt.
- c. Für die Synthese wurde Phosgen mit einem Bromgehalt von 100 ppm eingesetzt.

15

Die Kenndaten der Produkte sind in Tabelle 1 angeführt.

Kenndaten der Endprodukte:

- 20 Von den als Beispiele 1 bis 3 hergestellten Produkten wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt. Es wurde speziell die für MDI üblicherweise angegebene Iod-Farbzahl bestimmt. Hierzu wurden die Proben (1:5 verdünnt in Monochlorbenzol) mit einem Photometer (Firma Dr. Lange, Berlin) im IFZ-Programm-Modus gemessen.

25

5 Tabelle 1: Kenndaten der Beispiele

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO <sup>1</sup> (%)	IFZ <sup>2</sup>
Beispiel 1	< 10	32,2	18,9
Beispiel 2	50	32,2	24,1
Beispiel 3	100	32,3	28,6

<sup>1</sup> = NCO-Gehalt (ermittelt nach ASTM D 5155)

<sup>2</sup> = Iod-Farbzahl

10

Die Ergebnisse zeigen eine, gute Farbaufhellung von Roh-MDI bei Verwendung von bromarmem Chlor.

#### Beispiel 2:

15

In einem technischen Verfahren wurden 7,9 t/h Roh-MDA mit 20,6 t/h Phosgen in Chlorbenzol als Prozeßlösemittel bei 95 °C in einer Rührkesselkaskade zum Isocyanat umgesetzt. Das die Phosgenierung verlassende Gemisch wurde entsprechend dem Stand der Technik von Phosgen und Chlorbenzol befreit und thermisch nachbehandelt. Anschließend wurde von dem so erhaltenen Roh-MDI noch ein Teil Monomer-MDI abgetrennt, so daß ein Polymer-MDI mit einer Viskosität

20

von ca. 200 mPas erhalten wurde. Von diesem Produkt wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt (Tabelle 2).

5

Tabelle 2: Isocyanat-Kenndaten des Beispiels 2

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO (%)	IFZ
Beispiel 2a	40	31,5	15
Beispiel 2b	20	31,5	12
Beispiel 2c	10	31,5	10

10 Beispiel 3:

In einem technischen Verfahren wurden 3,3 t/h Roh-MDA mit 9,2 t/h Phosgen in Chlorbenzol als Prozeßlösemittel in einer Ventilbodenkolonne bei 110 °C Sumpftemperatur zum Isocyanat umgesetzt. Anschließend wurden in einer Abfolge  
15 ge mehrerer Destillationskolonnen überschüssiges Phosgen und Prozeßlösemittel bei Temperaturen von 130 bis 180 °C abdestilliert. Von diesem Produkt wurden die Isocyanat-Kenndaten bestimmt (Tabelle 3).

20

Tabelle 3: Isocyanat-Kenndaten des Beispiels 3

	Bromgehalt im Phosgen (ppm)	NCO (%)	IFZ
Beispiel 3a	120	31,7	26
Beispiel 3b	70	31,7	18
Beispiel 3c	30	31,6	13

**Patentansprüche**

- 5
1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung eines Amins oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Aminen mit Phosgen, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Phosgen, weniger als 50 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.  
10
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Phosgen weniger als 25 ppm Brom oder Iod oder deren Gemisch in molekularer oder gebundener Form enthält.  
15
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Lösemittel durchgeführt wird.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 als Amin ein Amin der Diphenylmethandiamin-Reihe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Amine eingesetzt wird.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer oder zwei Stufen durchgeführt wird.  
25
  6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter erhöhtem Druck oder drucklos durchgeführt wird.
  7. Isocyanat, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche  
30 1 bis 6.

8. Verwendung von Isocyanaten, herstellbar gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder gemäß Anspruch 7, zur Herstellung von Urethanverbindungen.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Urethan-  
5 verbindungen Polyurethane sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05610

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C263/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 00 774 A (BASF AG) 21 July 1994 (1994-07-21) abstract page 3, line 6 - line 20 -----	1-9
A	US 5 583 251 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 10 December 1996 (1996-12-10) column 1, line 66 -column 2, line 20 -----	1-9
A	US 5 872 278 A (REIF MARTIN ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) column 2, line 1 - line 22 -----	1-9
A	US 3 660 261 A (WRIGHT EDWARD R ET AL) 2 May 1972 (1972-05-02) cited in the application column 1, line 55 -column 2, line 44 -----	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
° 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  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">27 September 2000</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">04/10/2000</p>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">O'Sullivan, P</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No <b>PCT/EP 00/05610</b>
--

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4300774	A	21-07-1994	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5583251	A	10-12-1996	BR 9501474 A	07-11-1995
			CA 2146512 A	08-10-1995
			DE 59503894 D	19-11-1998
			EP 0676391 A	11-10-1995
			ES 2123171 T	01-01-1999
			JP 7278087 A	24-10-1995
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 5872278	A	16-02-1999	DE 19711447 A	24-09-1998
			CA 2229835 A	19-09-1998
			CN 1197793 A	04-11-1998
			EP 0866057 A	23-09-1998
			JP 10306068 A	17-11-1998
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
US 3660261	A	02-05-1972	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05610

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C263/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 00 774 A (BASF AG) 21. Juli 1994 (1994-07-21) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 6 - Zeile 20	1-9
A	US 5 583 251 A (BUYSCH HANS-JOSEF ET AL) 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 20	1-9
A	US 5 872 278 A (REIF MARTIN ET AL) 16. Februar 1999 (1999-02-16) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 22	1-9
A	US 3 660 261 A (WRIGHT EDWARD R ET AL) 2. Mai 1972 (1972-05-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 44	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4300774 A	21-07-1994	KEINE	
US 5583251 A	10-12-1996	BR 9501474 A CA 2146512 A DE 59503894 D EP 0676391 A ES 2123171 T JP 7278087 A	07-11-1995 08-10-1995 19-11-1998 11-10-1995 01-01-1999 24-10-1995
US 5872278 A	16-02-1999	DE 19711447 A CA 2229835 A CN 1197793 A EP 0866057 A JP 10306068 A	24-09-1998 19-09-1998 04-11-1998 23-09-1998 17-11-1998
US 3660261 A	02-05-1972	KEINE	