



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 988 A1**

4(51) **C 08 G 18/70**
C 08 G 18/83
C 07 C 119/048
C 08 J 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 278 137 3 (22) 02.07.85 (44) 10.09.86

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide, DD
(72) Baum, Lothar; Reichelt, Michael, Dipl.-Chem.; Reese, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Kühn, Brigitte; von Malotki, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Hammer, Christel, DD

(54) **Verfahren zur Verwertung von isocyanathaltigen Destillationsrückständen zu Isocyanaten**

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Verwertung von isocyanathaltigen Destillationsrückständen zu Isocyanaten angewendet, wobei diese Isocyanate zur Herstellung von Kunststoffen auf Isocyanatbasis sowie von Bindemitteln eingesetzt werden. Aufgabe und Ziel der Erfindung bestehen darin, bei Einhaltung spezieller verfahrenstechnischer Parameter und bei Zugabe spezieller Produkte nach einem technologisch einfachen ökonomischen Verfahren isocyanathaltige Destillationsrückstände zu flüssigen lagerstabilen Isocyanaten zu verwerten. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die isocyanathaltigen Destillationsrückstände bei Temperaturen $< 300^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 60°C bis 250°C , mit Epoxidverbindungen umgesetzt und mit Di- und/oder Polyisocyanaten und ggf. mit Zusatzstoffen gemischt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verwertung von isocyanathaltigen Destillationsrückständen zu Isocyanaten, wobei die isocyanathaltigen Destillationsrückstände mit einem geeigneten Isocyanat gemischt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die isocyanathaltigen Destillationsrückstände bei Temperaturen < 300 °C, vorzugsweise 60 °C bis 250 °C, mit Epoxidverbindungen umgesetzt und mit Di- und/oder Polyisocyanaten sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gemischt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Epoxidverbindungen Epoxidierungsprodukte von Fetten, Ölen und deren Derivaten reagieren.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzugsweise Rückstände der Toluylendiisocyanatdestillation umgesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von isocyanathaltigen Destillationsrückständen zu Isocyanaten, wobei diese Isocyanate zur Herstellung von Kunststoffen auf Isocyanatbasis sowie von Bindemitteln geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die nach destillativen Prozessen bei der Herstellung von Di- und Polyisocyanaten anfallenden Destillationsrückstände belasten die Wirtschaftlichkeit der industriellen Isocyanatsynthesen, da es bisher nur unzureichende Möglichkeiten einer sinnvollen Verwertung dieser Abprodukte gibt. Aus diesem Grunde erfolgt auch heute noch in großem Umfang nach verschiedenen Verfahren eine Vernichtung dieser Rückstände. In geringem Umfang wurden aber bisher diese Rückstände zu Isocyanaten verwertet.

So ist es bekannt, daß gemäß US-PS 4000099 der isocyanathaltige Destillationsrückstand in hochsiedenden Lösungsmitteln gelöst wird. Dadurch gelingt es, das Produkt in eine bei Raumtemperatur flüssige Form zu überführen. Die Anwendbarkeit der so hergestellten Gemische ist infolge des Gehaltes an Lösungsmitteln beschränkt. Das Gemisch ist nicht ausreichend lagerstabil und somit ist der Einsatz des hergestellten Gemisches zur Fertigung von Kunststoffen auf Isocyanatbasis, wie beispielsweise von Polyurethanen nur sehr bedingt möglich. Gemäß DD-PS 210170 wird das bei der 4.4'-Diphenylmethan-diisocyanatdestillation anfallende Sumpfprodukt des Rückstandes mit rohem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat im Verhältnis 1 zu mindestens 1,5 gemischt und als Isocyanat zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen eingesetzt. Das als Isocyanat hergestellte Gemisch hat eine Anfangsviskosität bei 25 °C kleiner 1200 mPas, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 40% und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen kleiner 22%. Das Sumpfprodukt hat eine Viskosität bei 25 °C kleiner 10000 mPas, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 35% und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen kleiner 55%.

Nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird zwar der gesamte Destillationsrückstand vollständig ökonomisch verwertet, wobei jedoch das vorgeschlagene Verfahren nur auf die Verwertung von Rückständen der Diphenylmethandiisocyanatherstellung beschränkt ist und das hergestellte Gemisch nur für die Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen als Isocyanat einsetzbar ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin nach einem technologisch einfachen ökonomischen Verfahren isocyanathaltige Destillationsrückstände zu flüssigen lagerstabilen Isocyanaten zu verwerten, wobei diese Isocyanate eine breite Anwendbarkeit aufweisen sollen.

Darlegung des Wesens

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde bei Einhaltung spezieller verfahrenstechnischer Parameter und bei Zugabe spezieller Produkte, die isocyanathaltigen Destillationsrückstände zu flüssigen lagerstabilen Isocyanaten zu verwerten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die isocyanathaltigen Destillationsrückstände bei Temperaturen < 300 °C, vorzugsweise 60 °C bis 250 °C, mit Epoxidverbindungen umgesetzt und mit Di- und/oder Polyisocyanaten sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gemischt werden. Als Epoxidverbindungen sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Epoxidierungsprodukte von Fetten, Ölen oder deren Derivaten geeignet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Rückstände der Toluylendiisocyanatdestillation verwertet.

Zur ökonomischen Gestaltung des Verfahrens, aus sicherheitstechnischen Gründen und zur Vermeidung von Materialverlusten ist es jedoch vorteilhaft nur solche Epoxidverbindungen zu verwenden, deren Siedepunkte höher sind als die Temperatur, mit welcher der isocyanathaltige Destillationsrückstand, durch die industrielle Isocyanatsynthese, verfahrensbedingt anfällt. In der Reihe der Epoxidverbindungen haben sich für das erfindungsgemäße Verfahren die Epoxidierungsprodukte von Fetten und Ölen oder deren Derivate als bevorzugte Verbindungen erwiesen, da sie Produkte darstellen, die neben hohen Siedetemperaturen den Vorteil einer leichten technischen Herstellbarkeit aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet des weiteren eine Zumischung von Di- und/oder Polyisocyanaten und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen. Als Di- und/oder Polyisocyanate sind für das erfindungsgemäße Verfahren sämtliche Isocyanate mit zwei und mehr Isocyanatgruppen pro Molekül geeignet, wobei unter Di- und Polyisocyanaten auch deren Umsetzungsprodukte mit zwei- und mehrwertigen Alkoholen oder anderen Modifizierungsformen bei endständigen Isocyanatgruppen zu verstehen sind. Für spezielle Anwendungsfälle ist gegebenenfalls die Mitverwendung inerter Zusatzstoffe

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl im Einstufenverfahren, bei dem der Umsatz des isocyanathaltigen Destillationsrückstandes mit der Epoxidverbindung zugleich mit dessen Mischung mit dem Di- und/oder Polyisocyanat erfolgt, als auch im Zweistufenverfahren, bei dem auf den Umsatz des isocyanathaltigen Destillationsrückstandes mit der Epoxidverbindung als erster Verfahrensschritt ein Mischprozeß mit dem Di- und/oder Polyisocyanat als zweiter Verfahrensschritt folgt, durchgeführt werden. Die Wahl einer ein- oder zweistufigen Fahrweise richtet sich nach dem zu verwendenden bzw. zuzumischenden Di- und/oder Polyisocyanat. Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung von Diisocyanaten und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen bei endständigen Isocyanatgruppen ein Einstufenverfahren und bei Verwendung von Polyisocyanaten ein Zweistufenverfahren vorteilhaft ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den wesentlichen Vorteil gegenüber den bisherigen Verfahren der Verwertung von isocyanathaltigen Destillationsrückständen, daß bei einfacher Prozeßführung unter Verwendung technisch leicht verfügbarer Ausgangsstoffe eine vollständige Umwandlung des isocyanathaltigen Destillationsrückstände in einen hochwertigen Rohstoff, geeignet für verschiedene Anwendungsgebiete, erfolgt.

Die Erfindung soll in nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einer Rührapparatur mit Heiz- bzw. Kühleinrichtung werden 60 kg flüssiger TDI-Rückstand mit einer Temperatur von ca. 110°C mit 20 kg epoxidiertem Sojaöl mit einem Epoxidgehalt von 6% innig vermischt. Bei gleichzeitiger Wärmezufuhr wird das Gemisch weitere ca. 20 min bei einer Temperatur von 110°C bis 140°C gerührt. Anschließend werden dem Gemisch unter Rühren 920 kg eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats zugegeben und unter Rühren die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Man erhält ein flüssiges Isocyanat mit folgenden Kennzahlen:

NCO-Gehalt: 30,1 Gew.-%

Viskosität (20°C): 729 mPa · s

dessen Lagerstabilität in nachfolgender Tabelle veranschaulicht ist.

Zeit nach Herstellung

| (Wochen) | 0 | 2 | 4 | 8 | 12 | 26 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| NCO-Gehalt (%) | 30,1 | 30,0 | 29,9 | 29,8 | 29,9 | 29,8 |
| Viskosität (mPa · s) | 729 | 770 | 785 | 787 | 784 | 786 |

Ausführungsbeispiel 2

In einer Rührapparatur mit Heiz- bzw. Kühleinrichtung werden 30 kg grob zerkleinerter TDI-Rückstand mit 10 kg epoxidiertem Sojaöl mit einem Epoxidgehalt von 6% innig vermischt. Unter Wärmezufuhr wird weiter gerührt, wobei bei ca. 80°C der TDI-Rückstand in den flüssigen Zustand übergeht, und das Gemisch wird ca. 20 min bei einer Temperatur von ca. 140°C gehalten. Anschließend werden dem Gemisch unter Rühren 960 kg eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats zugegeben und gleichzeitig die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wird ein flüssiges Isocyanat mit folgenden Kennzahlen erhalten:

NCO-Gehalt: 29,8%

Viskosität (20°C): 685 mPa · s

Ausführungsbeispiel 3

In einer Rührapparatur mit Heiz- bzw. Kühleinrichtung werden 60 kg flüssiger TDI-Rückstand mit einer Temperatur von ca. 110°C mit 20 kg epoxidiertem Sojaöl mit einem Epoxidgehalt von 6% und 80 kg Diphenylmethandiisocyanat innig vermischt. Bei gleichzeitiger Wärmezufuhr wird das Gemisch weitere ca. 20 min bei einer Temperatur von ca. 140°C gerührt. Anschließend werden dem Gemisch unter Rühren weitere 840 kg eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats zugegeben und unter Rühren die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein flüssiges Isocyanat mit folgenden Kennzahlen:

NCO-Gehalt: 30,0 Gew.-%

Viskosität (20°C): 715 mPa · s

Ausführungsbeispiel 4

In einer Rührapparatur mit Heiz- bzw. Kühleinrichtung werden 60 kg flüssiger TDI-Rückstand mit einer Temperatur von ca. 110°C mit 20 kg epoxidiertem Sojaöl mit einem Epoxidgehalt von 6% und 100 kg eines Umsetzungsproduktes aus 90 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat und 10 Gew.-% Dipropylenglykol innig vermischt. Bei gleichzeitiger Wärmezufuhr wird das Gemisch weitere ca. 20 min bei einer Temperatur von ca. 140°C gerührt. Anschließend werden dem Gemisch unter Rühren weitere 820 kg eines Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats zugegeben und unter Rührung die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält ein flüssiges Isocyanat mit folgenden Kennzahlen:

NCO-Gehalt: 29,7 Gew.-%

Viskosität (20°C): 780 mPa · s