

(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  
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/102763 A1

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06196

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 29 233.3 19. Juni 2001 (19.06.2001) 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): WÖLFERT, Andreas [DE/DE]; Kärlegartenstrasse 12, 74906 Bad Rappenau (DE). MÜLLER, Christian [DE/DE]; Neckarpromenade 25/188, 68167 Mannheim (DE). STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE).

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

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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 02/102763 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting primary amines with phosgene, and using isocyanate as the solvent. The inventive method is characterized in that a portion or the entire quantity of the isocyanate used as the solvent is only added to the reaction batch once the amine and the phosgene have been combined.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, wobei Isocyanat als Lösungsmittel verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil oder die gesamte Menge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats der Umsetzung erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird.

## Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen unter Verwendung von Isocyanat als Lösungsmittel, wobei das als Lösungsmittel verwendete Isocyanat der Umsetzung erst nach dem

10 Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird.

Es sind bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in Gegenwart von Isocyanat bekannt.

15

DE-A-1192641 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen, wobei das Isocyanat, welches in der Umsetzung hergestellt wird, als Lösungsmittel für Phosgen verwendet wird.

20

DE-A-2252068 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass Amin mit vorerhitztem Phosgen in Gegenwart eines Überschusses an Isocyanat bei solchen Temperaturen und Drücken zur Reaktion gebracht wird, dass

25 eine homogene flüssige Phase vorliegt.

US-A-2 822 373 beschreibt einen kontinuierlichen Prozess zur Herstellung von Isocyanaten, bei dem eine Phosgenlösung mit einer Lösung eines organischenamins in einem turbulent durchströmten

30 Reaktorkreislaufsystem gemischt wird. Die frische Phosgenlösung wird hierbei vor der Vermischung mit der Aminlösung mit der im Kreislauf geführten Reaktionslösung vereinigt.

WO 96/16028 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Her-

35 stellung von Isocyanaten durch Umsetzung von entsprechenden primären Aminen mit Phosgen in Gegenwart eines Isocyanats als Lösungsmittel, wobei das Amin mit Phosgen, das im Isocyanat zu 10 bis 60 Gew.% gelöst ist, umgesetzt wird.

40 Es ist weiterhin bekannt, dass die Verwendung eines hohen Phosgenüberschusses gegenüber den eingesetzten Aminogruppen zu hohen Selektivitäten bezüglich des hergestellten Isocyanates führt und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens haben kann. Mit zunehmendem Verhältnis von Phosgen

45 zu Aminogruppen steigt jedoch der Phosgen-Hold-Up der Anlage,

## 2

wobei aufgrund der Giftigkeit von Phosgen ein möglichst geringer Phosgen-Hold-Up der Anlage angestrebt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung  
5 von Isocyanaten bereitzustellen, welches es gestattet, die Umsetzung unter hoher Selektivität durchzuführen, ohne dass jedoch der Phosgen-Hold-Up erhöht oder die Raum-Zeit-Ausbeute erniedrigt wird.

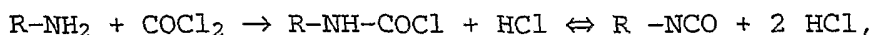
10 Die Aufgabe der Erfindung wurde unerwartet dadurch gelöst, dass bei der Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Amin und Phosgen ein Isocyanat als Lösungsmittel zugesetzt wird, wobei dieses Lösungsmittel nicht, wie im Stand der Technik beschrieben, vor der Reaktion dem Phosgen zugesetzt wird, sondern erst nach  
15 dem Zusammenbringen von Phosgen und Amin der Reaktion zugeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen,  
20 wobei Isocyanat als Lösungsmittel verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil oder die gesamte Menge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats den Reaktionspartnern der Umsetzung erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst kontinuierliche, halbkontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren. Bevorzugt sind kontinuierliche Verfahren.

Bei der Herstellung von Isocyanat durch Umsetzung von einem primären Amin mit Phosgen bildet sich gemäß nachstehendem Reaktionsschema in einem ersten schnellen Schritt intermediär Carbamylchlorid, das sich in einem Geschwindigkeit bestimmenden, langsamen Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion zu Isocyanat und HCl zer-  
30 setzt.

35



wobei R ein organischer Rest ist.

40 Ferner kann der entstehende Chlorwasserstoff mit Aminen zu Aminhydrochloriden reagieren.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es nun wesentlich, dass die Zugabe des Isocyanats als Lösungsmittel erst dann erfolgt,  
45 wenn bereits Amin und Phosgen miteinander in Kontakt gebracht worden sind, bevorzugt vermischt worden sind. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Lösungsmittel zu einem

## 3

Zeitpunkt bzw. an einer Stelle zugesetzt, wo bereits mindestens 50 % der eingesetzten Aminogruppen, bevorzugt mindestens 80 %, mehr bevorzugt mindestens 90 %, insbesondere mindestens 95 %, umgesetzt wurden.

5

Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Phosgen mit Amin bzw. von Chlorwasserstoff mit Amin hängt vor allem von der Art des herzustellenden Isocyanats und der gewählten Reaktionstemperatur ab. Entsprechend kann die Zugabe des Isocyanats als Lösungsmittel

10 zeitlich zwischen 0,1 Millisekunden und 10 Minuten nach dem Zusammenbringen von Phosgen und Amin erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Anteil oder die gesamte Menge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats der

15 Umsetzung, d.h. den Reaktionspartnern Amin und Phosgen, erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil, welcher der Umsetzung erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird, mindestens 25 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%,

20 stärker bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge Isocyanat, die als Lösungsmittel eingesetzt wird. Der Anteil, der nicht erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird, kann bereits vor der Umsetzung dem Amin oder bevorzugt dem Phosgen

25 zugesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden aromatische Amine, insbesondere solche

30 der Diaminodiphenylmethanreihe oder deren höheren Homologen eingesetzt. Beispiele sind Methylen-diphenylamin (MDA; einzelne Isomere, Isomergemisch und/oder Oligomere davon), Toluyldiamin (TDA), n-Pentylamin, 6-Methyl-2-heptanamin, Cyclopentylamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin,  
35 2-(N,N-Dimethylamino)ethylamin, 2-(N,N-Diisopropylamino)ethylamin, C11-Neodiamin, Isophorondiamin, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin. Bevorzugt verwendet werden MDA und TDA.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich entsprechend zur Herstellung von beliebigen Isocyanaten. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen(diphenyldiisocyanat) (MDI) und Toluyldiisocyanat (TDI) angewandt werden.

45 Das als Lösungsmittel verwendete Isocyanat ist bevorzugt das herzustellende Isocyanat. Es kann aus einer externen Quelle stammen oder bevorzugt aus dem erfindungsgemäßen Verfahren entnommen und

rückgeführt werden. Alternativ können jedoch auch andere geeignete Isocyanate, gegebenenfalls auch im Gemisch, als Lösungsmittel verwendet werden.

- 5 Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein zusätzliches inertes Lösungsmittel beigelegt werden. Dieses zusätzliche inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan, Diethylisophthalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol. Das zusätzliche inerte Lösungsmittel kann bevorzugt zu Beginn der Umsetzung dem Amin zugesetzt werden. Das inerte Lösungsmittel wird üblicherweise in einer Menge von 5 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 1500 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Amin, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand eines allgemeinen Verfahrensschemas für ein kontinuierliches Verfahren gemäß Figur 1

- 20 näher erläutert werden. In Figur 1 bedeutet:

- |       |   |
|-------|---|
| I     | Phosgenvorlage  |
| II    | Aminvorlage   |
| III   | Erste Mischvorrichtung                                  |
| 25 IV | Zweite Mischvorrichtung                                 |
| V     | Reaktionsvorrichtung                                    |
| VI    | Erste Trennvorrichtung                                  |
| VII   | Zweite Trennvorrichtung                                 |
| VIII  | Isocyanatvorlage  |
| 30 IX | Phosgenaufarbeitung                                     |
| X     | Lösungsmittelaufarbeitung                               |
| 1     | Zufuhr Phosgen  |
| 2     | Zufuhr Amin   |
| 3     | Zufuhr inertes Lösungsmittel                            |
| 35 4  | Abgetrennter Chlorwasserstoff und inertes Lösungsmittel |
| 5     | Rückgeführter Isocyanatstrom                            |
| 6     | Ausgetragener Chlorwasserstoff                          |
| 7     | Abgetrenntes Isocyanat                                  |
| 8, 11 | Abgetrenntes inertes Lösungsmittel                      |
| 40 9  | Aufgearbeitetes inertes Lösungsmittel                   |
| 10    | Aufgearbeitetes Phosgen                                 |

- Das Amin aus der Aminvorlage II und Phosgen, aus der Phosgenvorlage I werden in einer geeigneten ersten Mischvorrichtung III 45 vermischt. Das Gemisch aus Amin und Phosgen wird in einer zweiten Mischvorrichtung IV mit Isocyanat als Lösungsmittel vermischt und in die Reaktionsvorrichtung V überführt. Geeignete Mischvorrich-

## 5

tungen sind beispielsweise Düsen oder Reaktionsmischpumpen. Ebenfalls ist es möglich, die beiden Vermischungen in den Mischvorrichtungen III und IV in einer gemeinsamen Mischvorrichtung, jedoch in räumlich getrennten Bereichen durchzuführen, wie nach-

5 stehend anhand der bevorzugten Ausführungsform gemäß Figur 2 erläutert wird.

Nach dem Vermischen wird das Gemisch in eine Reaktionsvorrichtung V überführt. Geeignete Reaktionsvorrichtungen sind bei-

10 spielsweise Rohrreaktoren, Turmreaktoren, Reaktionskessel oder Reaktionskolonnen. Rohrreaktoren sind bevorzugt. Ebenfalls sind Vorrichtungen verwendbar, die sowohl Misch- als auch Reaktionsvorrichtung darstellen, beispielsweise Rohrreaktoren mit angeflanschten Düsen.

15

Bei den beiden Trennvorrichtungen VI und VII handelt es sich bevorzugt um Destillationseinheiten. In der ersten Trennvorrichtung VI wird üblicherweise vom Isocyanatstrom Chlorwasserstoff und gegebenenfalls inertes Lösungsmittel und/oder geringe Anteile

20 des Isocyanatstroms abgetrennt. In der zweiten Trennvorrichtung VII wird bevorzugt inertes Lösungsmittel abgetrennt und anschließend aufgearbeitet (X) und der Aminvorlage II wieder zugeführt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

25 umfasst, wie in Figur 2 veranschaulicht, die Verwendung einer nachstehend beschriebenen Mischvorrichtung, an die sich unmittelbar nachfolgend eine Reaktionsvorrichtung anschließt.

Figur 2 veranschaulicht einen bevorzugten Aufbau für das erfindungsgemäße Verfahren. In der Figur 2 bedeutet:

30

- |       |                                   |
|-------|-----------------------------------|
| 1     | Aminzufuhr                        |
| 2     | Phosgenzufuhr                     |
| 3     | Isocyanatzufuhr                   |
| 35 4a | Mischrohr                         |
| 4b    | Mischrohr                         |
| 5     | Diffusor                          |
| 6     | Rohrreaktor                       |
| 7     | Achse                             |
| 40 8  | Ringspalt der Phosgeneinleitung   |
| 9     | Ringspalt der Isocyanateinleitung |

Bei der kontinuierlich ablaufenden Phosgenierung wird nun das Amin oder die Aminlösung 1 auf der Achse 7 in die Mischvor-

45 tung, üblicherweise mit Geschwindigkeiten von 5 bis 60 m/s, eingedüst. Das Phosgen oder die Phosgenlösung gelangen über einen Ringspalt der Phosgeneinleitung 8 mit Geschwindigkeiten, die

## 6

ebenfalls im Bereich von 5 bis 60 m/s liegen können, in die Mischvorrichtung. Die beiden Ströme von Amin und Phosgen werden vereinigt (entspricht der ersten Mischvorrichtung in Figur 1), über ein optionales Mischrohr 4a geführt und anschließend wird 5 über den Ringspalt der Isocyanateinleitung 9 Isocyanat zugeführt (entspricht der zweiten Mischvorrichtung in Figur 1). Nach einem optionalen Mischrohr 4b wird das Reaktionsgemenge über den Diffusor 5 in den Rohrreaktor 6 geführt. Nach einer Verweilzeit von 10 s bis 20 min wird die entstandene Rohisocyanatlösung dem Rohr- 10 reaktor entnommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Mischdüsenanordnung eine axialsymmetrische Mischrohreinrichtung mit einer axialen Aminzufuhr und einer Phosgen- und Isocyanatzufuhr, die über 15 zwei nicht axial angeordnete Ringspalte erfolgt, verwendet.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafte Temperaturbereich hängt unter anderem von der Art und der Menge des Lösungsmittels und von dem herzustellenden Isocyanat ab. Im allgemeinen 20 liegt in der Mischeinheit eine Temperatur zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt zwischen  $80^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$  vor. Die Temperatur im Reaktor liegt im allgemeinen zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $360^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt zwischen  $40^{\circ}\text{C}$  und  $210^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt bei  $100^{\circ}\text{C}$  und  $180^{\circ}\text{C}$ . Ferner 25 liegt im allgemeinen der Absolutdruck zwischen 0,2 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 25 bar, besonders bevorzugt zwischen 3 und 17 bar vor.

Die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Mischvorrichtung und im 30 Reaktor liegt in der Summe zwischen 12 s und 20 min, bevorzugt im Bereich von 36 s bis 16 min, und besonders bevorzugt zwischen 60 s und 12 min.

Das molare Verhältnis von eingesetztem Phosgen zu Aminogruppen 35 beträgt 1:1 bis 12:1, bevorzugt 1,1:1 bis 4:1. Amin und Phosgen können lösungsmittelfrei oder in einem oder mehreren der oben genannten inerten Lösungsmitteln gelöst zur Anwendung kommen. Alternativ kann das Phosgen auch gasförmig in die Aminlösung eingedüst werden. Zusätzlich kann wie vorstehend beschrieben 40 Phosgen auch mit einem Anteil des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats vorgemischt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Menge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats beträgt im allgemeinen 10 45 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 500 Gew.-%, mehr bevorzugt 100 bis 400 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Phosgen.

## 7

Nach der Reaktion wird das Stoffgemisch bevorzugt mittels Rektifikation in Isocyanat, Lösungsmittel, Phosgen und Chlorwasserstoff aufgetrennt. Geringe Mengen von Nebenprodukten, die im Isocyanat verbleiben, können mittels zusätzlicher Rektifikation oder  
5 auch Kristallisation vom erwünschten Isocyanat getrennt werden.

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen kann das rohe Endprodukt inertes Lösungsmittel, Carbamoylchlorid und/oder Phosgen enthalten und nach den bekannten Methoden weiterverarbeitet werden  
10 (siehe z.B. WO 99/40059). Ferner kann es vorteilhaft sein, das Produkt bei Entnahme über einen Wärmetauscher zu leiten.

Die Erfindung soll durch nachfolgende Beispiele veranschaulicht werden.

## 15

## Beispiel 1

90 g eines Toluyldiamingemisches (TDA-Gemisch), das zu 80 Gewichts-% aus 2,4-TDA und zu 20 Gewichts-% aus 2,6-TDA bestand,  
20 wurde in 360 g Monochlorbenzol (MCB) gelöst. Die erhaltene TDA-Lösung wurde in der in Figur 2 dargestellte Mischvorrichtung auf der Achse mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und einem Durchsatz von 1,8 l/h bei einer Temperatur von 50°C eingedüst. Gleichzeitig wurden 1,6 kg einer 25 %igen Phosgenlösung, die aus 400 g  
25 Phosgen und 1,2 kg MCB hergestellt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und unter einem Winkel von 45° gegenüber der Achse über den ersten Ringspalt der Düsenmischvorrichtung bei einer Temperatur von 30°C eingedüst. Anschließend wurden 1,2 kg  
30 Toluyldiisocyanat, das zu 80 Gewichts-% aus 2,4-TDI und zu 20 Gewichts-% aus 2,6-TDI besteht, über den zweiten Ringspalt unter einem Winkel von 90° gegenüber der Achse der Mischvorrichtung mit einer Geschwindigkeit von 25 m/s in der Durchtrittsfläche in das axiale Mischrohr und einer Temperatur von 30°C eingedüst. Das Gemisch gelangte unmittelbar aus der Düsenmisch-  
35 vorrichtung in einen Rohrreaktor, der ein Volumen von ca. 300 ml und eine Länge von 24 m hatte und für das Gesamtgemisch eine Verweilzeit von ca. 1,4 min besaß und auf eine Temperatur von ca. 130° bis 140° temperiert war. Vor und nach der Synthese wurde die Apparatur kontinuierlich mit Monochlorbenzol als inertem Lösungs-  
40 mittel vorgespült. Nach der destillativen Entfernung des Phosgens und des Chlorbenzols wurde TDI bei einer Reinheit von ca. 99,2 % (GC) und einer Ausbeute von 99,1% gewonnen. Der Phosgen-Hold-Up im Reaktor betrug auf Basis des eintretenden Phosgen-Massenstromes maximal ca. 38 g. Dieser Wert wurde mit der Annahme errechnet,  
45 net, dass das Phosgen in der Reaktion nicht verbraucht wurde. Da-

mit ergab sich ein Phosgen-Hold-Up von ca. 76 g für eine Produktionsleistung von 1 kg TDI pro Stunde.

Vergleichsbeispiel 2 unter Verwendung einer Isocyanat-Phosgen-  
5 Lösung

- Analog zu Beispiel 1 wurden 90 g eines Toluyldiamingemisches (TDA-Gemisch), das zu 80 Gewichts-% aus 2,4-TDA und zu 20 Gewichts-% aus 2,6-TDA bestand, in 360 g Monochlorbenzol gelöst.
- 10 Die erhaltene TDA-Lösung wurde in der in Figur 2 dargestellte Mischvorrichtung auf der Achse mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und einem Durchsatz von 1,8 l/h bei einer Temperatur von 50°C eingedüst. Gleichzeitig wurden 1,6 kg einer 25 %-Phosgenlösung, die aus 400 g Phosgen und 1,2 kg Toluyldiisocyanat, das zu 80
- 15 Gewichts-% aus 2,4-TDI und zu 20 Gewichts-% aus 2,6-TDI besteht, hergestellt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und unter einem Winkel von 45° gegenüber der Achse über den ersten Ringspalt der Düsenmischvorrichtung bei einer Temperatur von 30°C eingedüst. Das Gemisch gelangte unmittelbar aus der Düsenmischvorrichtung in
- 20 einen Rohrreaktor, der ein Volumen von ca. 180 ml und eine Länge von 14,4 m hatte und für das Gesamtgemisch eine Verweilzeit von ca. 1,4 min besaß und auf eine Temperatur von ca. 130° bis 140° temperiert war. Vor und nach der Synthese wurde die Apparatur kontinuierlich mit Monochlorbenzol als inertes Lösungsmittel vor-
- 25 gespült. Nach der destillativen Entfernung des Phosgens und des Chlorbenzols wurde TDI bei einer Reinheit von ca. 99,1 % (GC) und einer Ausbeute von 98,5% gewonnen. Der Phosgen-Hold-Up im Reaktor betrug auf Basis des eintretenden Phosgen-Massenstromes maximal ca. 38 g. Dieser Wert wurde mit der Annahme errechnet, dass das
- 30 Phosgen in der Reaktion nicht verbraucht wurde. Damit ergab sich ein Phosgen-Hold-Up von ca. 76 g für eine Produktionsleistung von 1 kg TDI pro Stunde.

Vergleichsbeispiel 3 unter Verwendung einer MCB-Phosgen-Lösung  
35

- Analog zu Beispiel 1 wurden 90 g eines Toluyldiamingemisches (TDA-Gemisch), das zu 80 Gewichts-% aus 2,4-TDA und zu 20 Gewichts-% aus 2,6-TDA bestand, in 360 g Monochlorbenzol gelöst. Die erhaltene TDA-Lösung wurde in der in Figur 2 dargestellte
- 40 Mischvorrichtung auf der Achse mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und einem Durchsatz von 1,8 l/h bei einer Temperatur von 50°C eingedüst. Gleichzeitig wurden 1,6 kg einer 25 %-Phosgenlösung, die aus 400 g Phosgen und 1,2 kg MCB hergestellt wurde, mit einer Geschwindigkeit von 30 m/s und unter einem Winkel von 45°
- 45 gegenüber der Achse über den ersten Ringspalt der Düsenmischvorrichtung bei einer Temperatur von 30°C eingedüst. Das Gemisch gelangte unmittelbar aus der Düsenmischvorrichtung in einen Rohr-

## 9

reaktor, der ein Volumen von ca. 375 ml und eine Länge von 30 m hatte und für das Gesamtgemisch eine Verweilzeit von ca. 2,7 min besaß und auf eine Temperatur von ca. 130° bis 140° temperiert war. Vor und nach der Synthese wurde die Apparatur kontinuierlich mit Monochlorbenzol als inertes Lösungsmittel vorgespült. Nach der destillativen Entfernung des Phosgens und des Chlorbenzols wurde TDI bei einer Reinheit von ca. 99,1 % (GC) und einer Ausbeute von 97,4% gewonnen. Der Phosgen-Hold-Up im Reaktor betrug auf Basis des eintretenden Phosgen-Massenstromes maximal ca. 72 g. Dieser Wert wurde mit der Annahme errechnet, dass das Phosgen in der Reaktion nicht verbraucht wurde. Damit ergab sich ein Phosgen-Hold-Up von ca. 147 g für eine Produktionsleistung von 1 kg TDI pro Stunde.

## 15 Zusammenfassung der Beispiele

In nachstehender Tabelle 1 sind die Ergebnisse des Beispiels 1, sowie der Vergleichsbeispiele 2 und 3 gegenübergestellt. Aus Tabelle 1 geht deutlich hervor, dass das erfindungsgemäße Verfahren zu einer Erhöhung der Selektivität ohne Erhöhung des Phosgen-Hold-Ups oder ohne Senkung der Raum-Zeit-Ausbeute führt.

Beispiel	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Phosgen-Hold-Up für 1 kg/h Produktionsleistung	76 g	76 g	147 g
Ausbeute	99,2 %	98,5 %	97,4
Destillative Reinheit	99,1 %	99,1 %	99,1 %

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, wobei Isocyanat als Lösungsmittel verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil oder die gesamte Menge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats den Reaktionspartnern erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Teile des hergestellten Isocyanats rückgeführt und als Lösungsmittel verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Isocyanat, welcher der Umsetzung erst nach dem Zusammenführen von Amin und Phosgen zugegeben wird, mindestens 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des als Lösungsmittel verwendeten Isocyanats, beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Amin Methylen-di(phenylamin) oder Toluylen-diamin verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Amin mit Phosgen in einem Rohrreaktor mit vorgeschalteter Mischdüsenvorrichtung erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischdüseneinrichtung eine axialsymmetrische Mischrohreinrichtung mit einer axialen Aminzufuhr und einer Phosgen- und Isocyanatzufuhr, die über zwei nicht axial angeordnete Ringspalte erfolgt, verwendet wird.

40

45

FIG.1

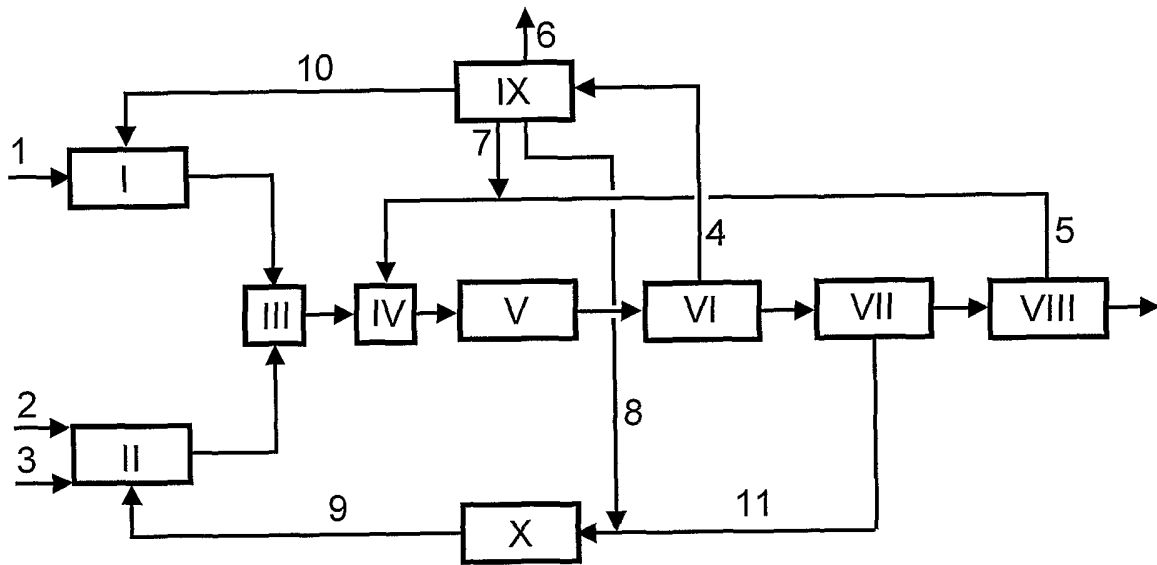
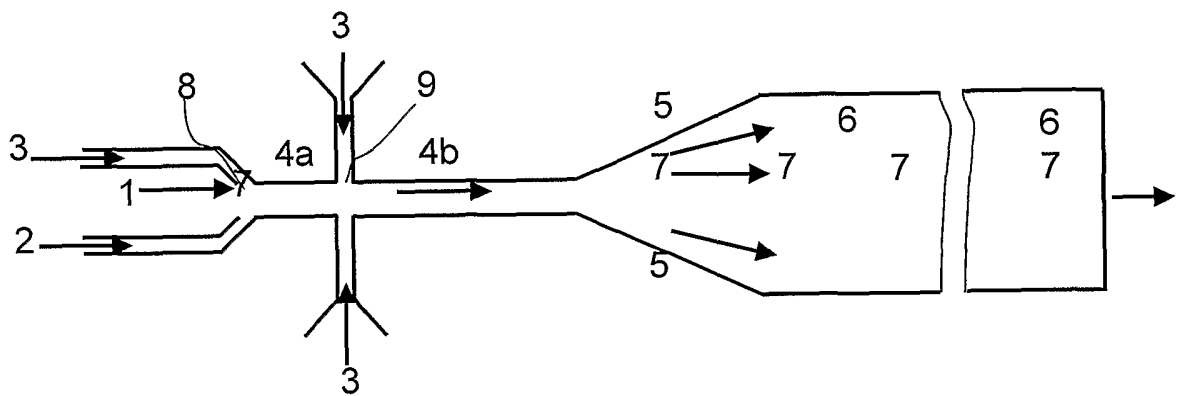


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/06196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C263/10

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)  
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, 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.
A	WO 96 16028 A (BAYER) 30 May 1996 (1996-05-30) cited in the application claims; examples ----	1
A	DE 11 92 641 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIKEN) 13 May 1965 (1965-05-13) cited in the application claims; examples -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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
*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)	*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.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*G* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  3 October 2002	Date of mailing of the international search report  10/10/2002
---	--

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  Zervas, B
--	-------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06196

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616028	A	30-05-1996	DE 19521800 A1	23-05-1996
			AT 183497 T	15-09-1999
			BR 9510351 A	23-12-1997
			CA 2204403 A1	30-05-1996
			CN 1163608 A ,B	29-10-1997
			CZ 9701253 A3	16-07-1997
			DE 59506651 D1	23-09-1999
			WO 9616028 A1	30-05-1996
			EP 0792263 A1	03-09-1997
			ES 2137545 T3	16-12-1999
			HU 77473 A2	28-05-1998
			JP 10508859 T	02-09-1998
			PL 320110 A1	15-09-1997
			RU 2162840 C2	10-02-2001
			SI 792263 T1	31-10-1999
			SK 58597 A3	05-11-1997
			US 5925783 A	20-07-1999
			ZA 9509751 A	29-05-1996
<hr/>				
DE 1192641	B	13-05-1965	NONE	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PLI/EP 02/06196

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C263/10

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes 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, 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	WO 96 16028 A (BAYER) 30. Mai 1996 (1996-05-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1
A	DE 11 92 641 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIKEN) 13. Mai 1965 (1965-05-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1

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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 9616028	A	30-05-1996	DE 19521800 A1 23-05-1996			
			AT 183497 T 15-09-1999			
			BR 9510351 A 23-12-1997			
			CA 2204403 A1 30-05-1996			
			CN 1163608 A ,B 29-10-1997			
			CZ 9701253 A3 16-07-1997			
			DE 59506651 D1 23-09-1999			
			WO 9616028 A1 30-05-1996			
			EP 0792263 A1 03-09-1997			
			ES 2137545 T3 16-12-1999			
			HU 77473 A2 28-05-1998			
			JP 10508859 T 02-09-1998			
			PL 320110 A1 15-09-1997			
			RU 2162840 C2 10-02-2001			
			SI 792263 T1 31-10-1999			
			SK 58597 A3 05-11-1997			
			US 5925783 A 20-07-1999			
			ZA 9509751 A 29-05-1996			
			DE 1192641	B	13-05-1965	KEINE