



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 170

Int.Cl.³

3(51)

C 08 G 18/72

C 07 C119/042

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G/ 2415 667

(22) 12.07.82

(45) 30.05.84

(71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS; SCHWARZHEIDE, DD
(72) HAMMER, CHRISTEL; MALOTKI, PETER VON, DR. DIPL.-CHEM.; MITTASCH, HEINZ, DIPL.-CHEM.;
STEINER, FRANZ, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
STOLZE, FRIEDRICH, DR. DIPL.-CHEM.; STAROSTA, DIETER; MEYER, KURT;
MALINSKI, JUERGEN, DIPL.-CHEM.; DD;
SCHONER, ULRICH, DIPL.-CHEM.; ALBERT, MATTHIAS, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERWERTUNG DES RUECKSTANDES DER 4,4'-DIPHENYLMETHANDIISOCYANATDESTILLATION IN
POLYURETHANHARTSCHAUMSTOFFSYSTEMEN

(57) Die Erfindung wird bei der Fertigung von Mehrschichtenelementen angewendet. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, den Rückstand der 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation vollständig ökonomisch zu verwerten, wobei als Isocyanat das Sumpfprodukt des Rückstandes zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen mit großer Anwendungsbreite insbesondere zur Fertigung von Mehrschichtenelementen eingesetzt wird. Die Aufgabe wird gelöst, indem als Isocyanat ein Gemisch eingesetzt wird, bestehend aus dem anfallenden Sumpfprodukt des Rückstandes und aus rohem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat im Verhältnis 1 zu mindestens 1,5. Das 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%.

Titel der Erfindung

Verwertung des Rückstandes der 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation in Polyurethanhartschaumstoffsystemen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwertung des Rückstandes der 4,4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation in Polyurethanhartschaumstoffsystemen, die sich zur Fertigung von Mehrschichtelementen mit starren oder flexiblen Deckschichten und einem Kern aus Polyurethanhartschaumstoff eignen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das durch Phosgenierung der Kondensationsprodukte aus Anilin und Formaldehyd zugängliche Polyisocyanat-Gemisch, im folgenden Polyisocyanat Basis Roh-MDI genannt, enthält neben dem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat auch höher kondensierte Verbindungen. Da für bestimmte Polyurethantypen reines 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat notwendig ist, wird das Polyisocyanat Basis Roh-MDI einem Destillationsprozeß unterworfen. Üblicherweise wird die Destillation im Vakuum durchgeführt wobei letztlich Temperaturen von mehr als 250 °C zur Anwendung kommen. Im Verlauf dieser Destillation wird aus dem Polyisocyanat Basis Roh-MDI soviel 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat abdestilliert, wie es technisch möglich und ökonomisch vertretbar ist. Das am Ende des Destillationsprozesses resultierende Sumpfprodukt wird während des Abkühlens fest, da sich einerseits die hochmolekularen Verbindungen anreichern andererseits durch die

Wirkung der relativ hohen Temperaturen weitere hochmolekulare Verbindungen entstehen. Dieser feste Rückstand wird üblicherweise verbrannt.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigen sich mit der ökonomischen Verwendung dieses Destillationsrückstandes.

Prinzipiell kann, wie in DE-OS 2 532 384 beschrieben, der NCO-Gruppenhaltige Rückstand in geeigneten Lösungsmitteln gelöst werden. Diese Lösungen können als Vernetzerkomponente zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen eingesetzt werden. Nach DE-OS 2 532 384 werden NCO-Gruppenhaltige Destillationsrückstände in den zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen als Treibmittel üblichen niedermolekularen Halogenfluorkohlenwasserstoffen gelöst. Obwohl erfindungsgemäß auch der bei der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat anfallende Rückstand eingesetzt werden kann, ist in den Ausführungsbeispielen nur der Einsatz des Rückstandes der Toluylendiisocyanat-Destillation beschrieben. Ein Nacharbeiten der Erfindung zeigt eine wesentlich schlechtere Löslichkeit des Rückstandes der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation in den relativ niedrig siedenden Halogenfluorkohlenwasserstoffen. Unter Einsatz von Trichlorfluormethan kann nur ein geringer Teil des Rückstandes gelöst werden. Der Einsatz dieser Lösungen als Isocyanat-Komponente in Polyurethanhartschaumstoffsystemen führt zu außerordentlich spröden Schaumstoffen. Die Haftfestigkeit dieser Schaumstoffe an Deckschichten ist gering. Daher können derartige Schaumstoffe nur als wenig beanspruchtes Isoliermaterial eingesetzt werden.

Nach DE-OS 2 544 567 wird der Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation bei erhöhter Temperatur mit alkalisch reagierenden Substanzen aufgeschlossen. Das resultierende Aminogruppen-haltige Produkt wird in einem weiteren Verfahrensschritt alkoxyliert. Die erhaltenen Polyetheralkohole finden als Polyolkomponente in Hartschaumstoffsystemen Verwendung. Das Verfahren erfordert jedoch eine Reihe von zeitaufwendigen Stufen. Aufgrund der Kompliziertheit dieses Verfahrens sind die erhaltenen Polyetheralkohole im Vergleich zu den üblichen, analogen Polyetheralkoholen ökonomisch ungünstig. Dadurch werden auch die mit diesen Polyetheralkoholen hergestellten

Hartschaumstoffsysteme in ihrer Ökonomie negativ beeinflusst. Des weiteren werden durch den Einsatz von Monoethanolamin als Aufschlußmittel Polyetheralkohole mit sehr hohem Gehalt an aliphatisch gebundenen Stickstoffatomen erhalten. Derartige Polyether besitzen eine hohe katalytische Ausgangsaktivität auf die NCO-OH-Reaktion. Im Verlauf der Reaktion sinkt jedoch die katalytische Wirksamkeit erheblich ab, da die Stickstoffatome als katalytisch wirksame Zentren nicht mehr frei beweglich sind. Dadurch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der mit diesen Polyetheralkohole hergestellten Polyurethanhartschaumstoffsysteme gegen Ende der Polymerbildung stark ab. Diese Systeme besitzen eine schlechte Aushärtung, d. h. frisch hergestellte Schaumstoffe sind längere Zeit weich und plastisch. Bei der kontinuierlichen Herstellung von Mehrschichtenelementen sind nur niedrige Produktionsgeschwindigkeiten möglich und bei den diskontinuierlichen Produkten machen sich lange Formteilverweilzeiten notwendig. Die Produktionsprozesse werden uneffektiv.

In DE-OS 2 105 193 wird ein spezielles Verfahren zur Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat beschrieben. Durch eine Kurzwegdestillation bei Drücken von 10 bis 0,1 Pa wird ein Rückstand erhalten, der Viskositäten bei 25 °C im Bereich von 10 000 bis 130 000 m.Pas aufweist, also prinzipiell flüssig bleibt. Durch die kürzere Temperaturbelastung entstehen in geringerem Umfang höhermolekulare Verbindungen. Der Gehalt an restlichem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat liegt unter 15 %. Dieses Produkt kann direkt als Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen eingesetzt werden. Der erfindungsgemäß hergestellte Rückstand besitzt jedoch eine zu hohe Viskosität, um auf den üblichen Verschäummaschinen verarbeitet werden zu können. Nach einer Informationsschrift des Anmelders von DE-OS 2 105 193 kann der Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation mit einem Restgehalt von 15 bis 25 % 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat durch Verdünnen mit Trichlorfluormethan, durch Verarbeitung bei Temperaturen über 50 °C oder durch Zumischen von üblichem Polyisocyanat Basis Roh-MDI einer technischen Verwendung zugeführt werden.

Der Einsatz des Rückstandes als alleinige Isocyanatkomponente zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen führt jedoch ebenfalls zu sehr spröden Schaumstoffen. Die Sprödigkeit ist insbesondere in der Randzone stark ausgeprägt, so daß zwischen den Polyurethanhartschaumstoff und angesäumten Deckschichten nur eine geringe bzw. keine Haftung besteht.

Auch der Einsatz von Gemischen aus dem nach DE-OS 2 105 193 hergestellten Rückstand und üblichem Polyisocyanat Basis Roh MDI führt zu einer Reihe von Problemen und damit verringern sich die Einsatzmöglichkeiten. Nach Angaben der Erfinder von DE-OS 2 105 193 besitzen Hartschaumstoffsysteme hergestellt mit einer Rückstands-haltigen Isocyanatkomponente ein ungünstigeres Fließverhalten und dadurch wird ein Anstieg der Schaumstoffrohichte um 60 % verursacht. Bei Einstellung analoger Rohdichten besitzen derartige Hartschaumstoffe eine geringere Druck- und Biegefestigkeit als die üblichen Hartschaumstoffe hergestellt mit rückstandsfreiem Polyisocyanat Basis Roh-MDI. Außerdem ergeben sich bei Einsatz von Gemischen aus dem beschriebenen Rückstand und Polyisocyanat Basis Roh-MDI selbst bei relativ geringen Anteilen an Rückstand deutliche Verschlechterungen der minimalen Verweilzeit von Formkörpern in Werkzeugen und der Haftfestigkeit der Schaumstoffe an Deckschichten. Ein weiterer Nachteil der nach DE-OS 2 105 193 hergestellten Rückstände der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation ist deren ungünstiges Verhalten bei der Lagerung. Die Viskosität des Rückstandes steigt innerhalb von 8 Wochen um 100 bis 200 % an. Auch die Mischungen des Rückstandes mit Polyisocyanate Basis Roh-MDI ändern ihre Viskosität entsprechend des Rückstandgehaltes erheblich, so daß schon nach kurzer Lagerdauer die Grenze der Verarbeitbarkeit überschritten wird. Nach dem Stand der Technik sind Verfahren zur Verwendung des Rückstandes der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation bekannt.

Die Anwendung der nach den bekannten Verfahren hergestellten rückstandshaltigen Isocyanate in Hartschaumstoffsystemen ist jedoch nur begrenzt möglich, da der Einsatz dieser Isocyanate stets zu Hartschaumstoffsystemen bzw. Hartschaumstoffen mit verringertem Gebrauchswertniveau führt. Insbesondere ist der

Einsatz des Rückstandes in den sehr speziellen Polyurethanhartschaumstoffsystemen zur Herstellung von Mehrschichtenelementen mit einem Kern aus Polyurethanhartschaumstoff bisher nicht möglich. Mehrschichtenelemente mit einem Kern aus Polyurethanhartschaumstoff und starren oder flexiblen Deckschichten werden auf hochproduktiven Anlagen gefertigt, die ein hohes Niveau der technologischen Eigenschaften erfordern. Außerdem ist zur Sicherung des Sandwichcharakters der Mehrschichtenelemente eine gute Haftung zwischen Schaumstoff und Deckschicht erforderlich. Außerdem ist zur Gewährleistung der Effektivität der Produktion eine gute Aushärtung der Hartschaumstoffsysteme zur Realisierung der notwendigen Produktionsgeschwindigkeiten erforderlich. Diese Voraussetzung für die Produktion ist nicht gewährleistet, wenn der Rückstand aufgeschlossen und zu einem Polyetheralkohol umgewandelt wird.

Der Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation kann nach dem Stand der Technik lediglich zur Fertigung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen Verwendung finden, die nur Zulieferfunktionen zu erfüllen haben.

Diese dargestellten erfindungsgemäßen technischen Lösungen führen nicht zur vollständigen Verwertung des Rückstandes der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation. Diese hergestellten Polyurethanschaumstoffe zeigen eine ungenügende Druck- und Haftfestigkeit, sie sind nicht dimensionsstabil bei 80 °C und eignen sich nicht zur Fertigung von Mehrschichtenelementen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, den Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation vollständig ökonomisch zu verwerten.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, als Isocyanat den bei der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat als Sumpfprodukt anfallenden Rückstand für Polyurethanhartschaumstoffsysteme mit großer Anwendungs-

breite insbesondere zur Fertigung von Mehrschichtenelementen einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Isocyanat ein Gemisch eingesetzt wird, bestehend aus dem bei der destillativen Abtrennung von reinem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat anfallenden Sumpfprodukt und aus rohem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat im Verhältnis 1 zu mindestens 1,5. Vorzugsweise wird im Bereich von 1 zu 2 bis 1 zu 10 gemischt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation dann vollständig ökonomisch verwertet wird, wenn zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffsystemen für die Fertigung von Mehrschichtenelementen nur solche Sumpfprodukte eingesetzt werden, deren Viskosität bei 25 °C kleiner 10000 m.Pas ist, deren relativer Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 35 % ist und deren relativer Gehalt an APA-Strukturen 55 % nicht übersteigt. Das mit diesen Kenndaten erhaltene Sumpfprodukt wird unter Einhaltung des erfindungsgemäßen Mischungsverhältnisses so mit üblichem Polyisocyanat Basis rohes Diphenylmethandiisocyanat gemischt, daß die Viskosität der Mischung bei 25 °C kleiner 1200 m.Pas, der relative Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 40 % und der relative Gehalt an APA-Strukturen kleiner 22 % ist. Die Viskosität der Mischung ist vorzugsweise kleiner 700 m.Pas bei 25 °C und der relative Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat liegt vorzugsweise im Bereich von 45 bis 55 %.

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Isocyanates in Polyurethanhartschaumstoffsystemen zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen für Mehrschichtenelemente ist es erstmalig möglich den Rückstand der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation vollständig ökonomisch zu verwerten. Diese Polyurethanhartschaumstoffe härten gut aus, sind dimensionsstabil bei 80 °C, haben gute Haftfestigkeiten und gute Druckfestigkeiten. Sie wirken isolierend und stützend.

Die Erfindung wird mit den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Der Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat im Sumpfprodukt der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat-Destillation bzw. im Gemisch Sumpfprodukt-Polyisocyanat Basis rohes Diphenylmethandiisocyanat wird durch Hochdruckflüssigchromatographie bestimmt. Die Auswertung erfolgt durch Vergleich der Fläche, die dem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat zuzuordnen ist, mit der Gesamtfläche

Der relative Gehalt an APA-Strukturen wird IR-spektroskopisch nach der Upjohn-Test-Methode Nr. 5-68 ermittelt. APA-Strukturen entstehen durch Reaktion einer Carbodiimid- und einer Isocyanat-Gruppe unter Ringschluß.

Die Aushärtung der Systeme wird nach der in DD-WP C 08G/220 612 beschriebenen Methode bestimmt.

Ausführungsbeispiel 1

Ein Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat mit der Viskosität von 3.300 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 44 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 41 % wird im Verhältnis 1 zu 3 mit Polyisocyanat Basis rohes Diphenylmethandiisocyanat gemischt. Es resultiert ein Polyisocyanat-Gemisch mit einer Viskosität von 550 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 48 % und einem relativen APA-Gehalt von 18 %.

60 Teile eines Polyetheralkohols Basis Saccharose/Glycerol, OH-Zahl 470, 12,4 Teile eines Polyetheralkohols Basis Diethylentriamin, OH-Zahl 470, 8,0 Teile Tris-2-Chlorethylphosphat, 0,5 Teile eines si-haltigen Zellstabilisators, 1,6 Teile Dimethylcyclohexylamin, 0,5 Teile Wasser und 17 Teile Trichlorfluormethan werden intensiv miteinander vermischt. 40 g dieses Gemisches, Komponente A, werden in einem Pappbecher, Rauminhalt von 500 cm³, eingewogen. Dazu werden als Isocyanat 40 g des beschriebenen Gemisches des Sumpfproduktes

und Polyisocyanat, Basis rohes Diphenylmethandiisocyanat, Komponente B, gegeben. Diese beiden Gemische werden 10 sec intensiv vermischt. Es werden bei 20 °C Komponententemperatur folgende Reaktionsdaten bestimmt: Startzeit: 19 sec, Abbindezeit: 59 sec, Rohdichte des Polyurethanhartschaumstoffes im Becher: 46 kg/m³, Aushärtung gemessen ab 170 sec: 4,2 cm. 400 g Komponente A und 400 g Komponente B werden intensiv miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in ein Werkzeug der Abmessung 400 mm x 200 mm x 80 mm gegossen wo es aufschäumt und aushärtet. An dem erhaltenen Formkörper werden folgende Kennwerte bestimmt:

In einem Werkzeug der Abmessungen 500 mm x 200 mm x 40 mm werden 10 Aluminiumbleche der Abmessungen 50 mm x 50 mm befestigt. Das Werkzeug wird auf 35 °C erwärmt. 180 g Komponente A und 180 g Komponente B werden intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in das offene Werkzeug gegossen und das Werkzeug wird verschlossen. Es resultiert ein Formkörper mit einer Gesamtdichte von 60 kg/m³. Aus diesem Formkörper werden 10 Prüfkörper zur Bestimmung der Haftfestigkeit herausgesägt. Nach der Prüfung der Haftfestigkeit wird das Bruchbild beurteilt.

Rohdichte, gesamt	: 78 kg/m ³
Rohdichte, Kern	: 56 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,50 MPa
senkr, z. Schäumrichtung:	: 0,47 MPa
Dimensionsstabilität bei 80 °C	
max. lineare Ausdehnung	: 0,6 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 26 247/06:	selbstverlöschend
Haftfestigkeit in Aluminium-	
deckschichten mit Haftvermittler	: 0,45 m.Pa
	100 % Bruch im Schaumstoffkern

Auf einer Doppelbandanlage mit einer Stützbandlänge von 12 m werden unter Einsatz der beschriebenen Komponenten A und B im Verhältnis 1,0 zu 1,0 Mehrschichtenelemente mit einem Kern

aus Polyurethanhartschaumstoff und Deckschichten aus Aluminium kontinuierlich gefertigt, 50 mm dicke Elemente können dabei mit einer Geschwindigkeit von 4,0 bis 4,2 m/min gefertigt werden. Es werden Elemente mit folgenden Eigenschaften erhalten

Rohdichte, Kern	: 44 kg/m ³
Druckfestigkeit	
senkrecht zur Plattenebene	: 0,22 MPa
Haftfestigkeit des Schaumstoffes	
an den mit Haftvermittler beschichteten Aluminiumdeckschichten	: 0,20 MPa
Dimensionsstabilität bei 80 °C	: max. lineare Ausdehnung 0,5 %

Ausführungsbeispiel 2

48,2 Teile eines Polyetheralkohols Basis Saccharose/Glycerol OH-Zahl 470, 8,0 Teile eines Polyetheralkohols Basis Diethylentriamin OH-Zahl 470, 8,0 Teile Tris-2-chlorethylphosphat, 0,5 Teile eines si-haltigen Zellstabilisators, 1,1 Teile Dimethylcyclohexylamin, 0,6 Teile Wasser und 29 Teile Trichlorfluormethan werden intensiv vermischt. 40 g dieses Gemisches, Komponente A, werden in einem Pappbecher, Rauminhalt 500 cm³, eingewogen. Dazu werden 40 g des in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen erfindungsgemäßen Isocyanates, bestehend aus dem Sumpfprodukt und Polyisocyanat Basis Roh-MDI, Komponente B, gegeben.

Beide Komponenten werden 10 sec intensiv vermischt. Bei Komponententemperaturen von 20 °C werden folgende Reaktionsdaten ermittelt: Startzeit 21 sec, Abbindezeit 75 sec, Rohdichte des Polyurethanhartschaumstoffes im Becher 33 kg/m³. Aushärtung gemessen ab 240 sec: 5,7 cm.

300 g der Komponente A und 300 g der Komponente B werden intensiv miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in ein Werkzeug der Abmessungen 400 mm x 300 mm x 80 mm gegossen, wo es aufschäumt und aushärtet. An dem erhaltenen Formkörper werden folgende Eigenschaften ermittelt:

Rohdichte gesamt	: 53 kg/m ³
Rohdichte Kern	: 42 kg/m ³
Druckfestigkeiten	
in Schäumrichtung	: 0,27 MPa
senkrecht zur Schäumrichtung	: 0,25 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 1,8 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,019 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06:	selbstverlöschend

In ein Stützwerkzeug der Abmessungen 2000 mm x 1000 mm x 50 mm werden Aluminiumdeckschichten, beschichtet mit Haftvermittler, eingelegt. Die Werkzeugtemperatur beträgt 35 °C. Mit einer Niederdruckverschäummaschine werden die Komponente A und B im Verhältnis 1 zu 1 dosiert, vermischt und in das Werkzeug, welches um 15° von der Horizontalen geneigt ist, gegossen. Nach einer Formteilverweilzeit von 25 min wird das Mehrschichtenelement dem Werkzeug entnommen.

An den Mehrschichtenelementen werden folgende Kennwerte ermittelt:

	Mittelwert ¹⁾	Bereich ²⁾
Rohdichte, gesamt	: 55 kg/m ³	
Rohdichte, Kern	: 45 kg/m ³	43-48 kg/m ³
Druckfestigkeiten		
senkrecht z. Plattenebene	: 0,29 MPa	0,27-0,31 MPa
in Plattenebene	: 0,29 MPa	0,26-0,31 MPa
Haftfestigkeit	: 0,26 MPa	0,21-0,36 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C:	max. lineare Ausdehnung 3,1 %	

- 1) Mittelwert der Einzelwerte aus verschiedenen Entnahmebereichen
- 2) Streubereich der Einzelwerte aus verschiedenen Entnahmebereichen

Ausführungsbeispiel 3

Das Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethan-diisocyanat gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird im Verhältnis 1 zu 2 mit Polyisocyanat Basis rohes 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat gemischt. Es resultiert ein Polyisocyanat-Gemisch mit einer Viskosität von 700 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 47 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 20 %.

Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt, sowie die Formkörper zur Ermittlung der Schaumstoffeigenschaften hergestellt.

Es werden folgende Kennwerte ermittelt:

Startzeit	: 19 sec
Abbindezeit	: 61 sec
Rohdichte, Becher	: 47 kg/m ³
Aushärtung	: 3,2 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 81 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,53 MPa
senkr. zur Schäumrichtung	: 0,48 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 0,3 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06:	selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
Deckschichten mit Haftvermittler	: 0,45 MPa 100 % Bruch im Schaumstoffkern

Ausführungsbeispiel 4

Das Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethan-diisocyanat gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird im Verhältnis 1 zu 5 mit Polyisocyanat, Basis rohes 4.4'-Diphenylmethan-

diisocyanat, gemischt. Es resultiert ein Polyisocyanat-Gemisch mit einer Viskosität von 370 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 49 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 15 %. Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt und die Formkörper zur Ermittlung der Polyurethanhartschaumstoffeigenschaften hergestellt. Es werden folgende Kenndaten ermittelt:

Startzeit	: 18 sec
Abbindezeit	: 57 sec
Rohdichte, Becher	: 47 kg/m ³
Aushärtung	: 4,4 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 81 kg/m ³
Rohdichte, Schaumstoffkern	: 62 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,50 MPa
senkr. z. Schäumrichtung	: 0,45 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 0,8 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06	: selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
Deckschichten mit Haftvermittler	: 0,38 MPa
	100 % Bruch im Schaumstoffkern

Ausführungsbeispiel 5

Ein Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer Viskosität 5500 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 39 % und einem relativen APA-Gehalt von 52 %, wird im Verhältnis 1 zu 4,0 mit Polyisocyanat, Basis rohes 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat, gemischt. Das resultierende Isocyanat-Gemisch hat eine Viskosität von 950 m.Pas bei 25 °C, einen relativen Gehalt von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 47 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen von 20 %.

Analog Beispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt, sowie die Formkörper zur Ermittlung der Schaumstoffkennwerte hergestellt. Es werden folgende Kennwerte ermittelt:

Startzeit	: 20 sec
Abbindezeit	: 59 sec
Rohdichte, Becher	: 49 kg/m ³
Aushärtung	: 4,5 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 82 kg/m ³
Rohdichte, Kern	: 60 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,57 MPa
senkr. z. Schäumrichtung	: 0,53 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 1,2 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06:	selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
Deckschichten mit Haftvermittler	: 34 m.Pa
	Bruch-70 % Schaumstoff-
	kern
	30 % Randzone

Ausführungsbeispiel 6

Das Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer Viskosität von 1200 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 50 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 37 % wird im Verhältnis 1 zu 3 mit einem Polyisocyanat, Basis rohes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gemischt. Das resultierende Isocyanat-Gemisch hat eine Viskosität von 270 m.Pas bei 25 °C, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 50 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen von 13 %. Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt und die

Formkörper zur Ermittlung der Polyurethanhartschaumstoffeigenschaften hergestellt. Es werden folgende Kenndaten ermittelt:

Startzeit	: 18 sec
Abbindezeit	: 56 sec
Rohdichte, Becher	: 46 kg/m ³
Aushärtung	: 3,7 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 82 kg/m ³
Rohdichte, Schaumstoffkern	: 61 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,53 MPa
senkr, z. Schäumrichtung	: 0,50 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 0,7 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06	: selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
Deckschichten mit Haftvermittler	: 0,48 MPa
	100 % Bruch im Schaumstoffkern

Vergleichsbeispiel 1

Das Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird im Verhältnis 1 zu 1 mit Polyisocyanat Basis rohes 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat gemischt. Es resultiert ein Polyisocyanat-Gemisch mit einer Viskosität von 1700 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 46 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 23 %.

Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt und die Formkörper zur Ermittlung der Schaumstoffeigenschaften hergestellt. Es werden folgende Kenndaten ermittelt:

Startzeit	: 21 sec
Abbindezeit	: 59 sec
Rohdichte	: 50 kg/m ³

Aushärtung	: 6,6 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 83 kg/m ³
Rohdichte, Schaumstoffkern	: 62 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,57 MPa
senkr. zur Schäumrichtung	: 0,42 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 2,2 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06	: selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminiumdeckschichten mit Haftvermittler	: 0,07 MPa
	Bruch 100 % Randzone

Bei Verarbeitung des Polyurethanhartschaumstoffsystems auf den üblichen Niederdruckverschäummaschinen ergeben sich Probleme bei der Dosierung und Vermischung der Komponenten. Der resultierende Schaumstoff ist grobzellig und zeigt deutliche Mischungsfehler.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Sumpfprodukt der Destillation von 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einer Viskosität von 12 000 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 36 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 56 % wird im Verhältnis 1 zu 2 mit einem Polyisocyanat auf Basis von rohem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat gemischt. Das resultierende Isocyanat-Gemisch hat eine Viskosität von 3200 m.Pas, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 46 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen von 25 %. Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt sowie die Formkörper zur Ermittlung der Schaumstoffkennwerte hergestellt. Es werden folgende Kennwerte ermittelt:

Startzeit	21 sec
Abbindezeit	57 sec

Rohdichte, Becher	: 50 kg/m ³
Aushärtung	: 5,2 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 82 kg/m ³
Rohdichte, Schaumstoffkern	: 58 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,50 MPa
senkr, zur Schäumrichtung	: 0,41 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 2,7 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,019 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06	: selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
deckschichten mit Haftvermittler:	keine Haftung, Deckschichten lösen sich mit einer spröden Schäumhaut ab.

Das System ist mit den üblichen Polyurethanverschäummaschinen nicht verarbeitbar, da die Probleme bei der Dosierung und Vermischung der Komponenten nicht beherrschbar sind. Die Isocyanat-Komponente ist nicht lagerstabil. Ihre Viskosität verdoppelt sich innerhalb von 3 Wochen.

Vergleichsbeispiel 3

Ein Sumpfprodukt, welches bei Raumtemperatur erstarrt, wird im Verhältnis 1 zu 9 bei erhöhter Temperatur mit Polyisocyanat, Basis rohes 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat, gemischt.

Das Gemisch hat eine Viskosität von 350 m.Pas, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 48 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen von 14 %. Analog Ausführungsbeispiel 1 werden unter Verwendung der beschriebenen Komponente A die Reaktionsdaten bestimmt und die Formkörper zur Ermittlung der Schaumstoffkennwerte hergestellt.

Es werden folgende Kennwerte ermittelt:

Startzeit	17 sec
Abbindezeit	54 sec
Rohdichte, Becher	48 kg/m ³

Aushärtung	: 5,1 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 84 kg/m ³
Rohdichte, Schaumstoffkern	: 66 kg/m ³
Druckfestigkeit	
in Schäumrichtung	: 0,59 MPa
senkrecht z. Schäumrichtung	: 0,55 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C	: max. lineare Ausdehnung 3,5 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 28 247/06:	selbstverlöschend
Haftfestigkeit an Aluminium-	
deckschichten mit Haftvermittler	: 0,09 MPa
	Bruch 100 % Randzone

Vergleichsbeispiel 4

Ein handelsübliches Polyisocyanat, Basis rohes 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat, mit einer Viskosität von 210 m.Pas bei 25 °C, einem relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat von 44 % und einem relativen Gehalt an APA-Strukturen von 8,5 %, wird gemäß Ausführungsbeispiel 1 mit der beschriebenen Komponente A umgesetzt. In analoger Weise werden die folgenden Reaktionsdaten und die Schaumstoffkennwerte ermittelt:

Startzeit	: 19 sec
Abbindezeit	: 56 sec
Rohdichte, Becher	: 47 kg/m ³
Aushärtung	: 4,7 cm
Rohdichte, Formkörper gesamt	: 82 kg/m ³
Rohdichte Schaumstoffkern	: 62 kg/m ³
Druckfestigkeit	:
in Schäumrichtung	: 0,50 MPa
senkr. zur Schäumrichtung	: 0,45 MPa
Dimensionsstabilität bei 90 °C:	max. lineare Ausdehnung 1,2 %
Wärmeleitfähigkeit	: 0,020 W/mK
Brandverhalten nach TGL 26247/06:	selbstverlöschend

Haftfestigkeit an Aluminium-

deckschichten mit Haftvermittler: 0,35 MPa
100 % Bruch im
Schaumstoffkern

Analog Ausführungsbeispiel 1 wird das System auf der Doppelbandanlage zur Fertigung von Mehrschichtenelementen mit Aluminiumdeckschichten verarbeitet. Die Arbeitsgeschwindigkeit der Anlage liegt bei Fertigung von 50 mm dicken Elementen im Bereich von 3,8 bis 4,0 m/min. ~~Es~~ werden Elemente mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Rohdichte, Kern : 43 kg/m³
Druckfestigkeit
senkrecht zur Plattenebene : 0,22 MPa
Haftfestigkeit des Schaumstoffes:
an den Deckschichten : 0,18 MPa
Dimensionsstabilität bei 80 °C : max. lineare Ausdehnung 0,7 %

Erfindungsansprüche

1. Verwertung des Rückstandes der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation in Polyurethanhartschaumstoffsystemen, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanat für Polyurethanhartschaumstoffsysteme zur Fertigung von Mehrschichtenelementen ein Gemisch eingesetzt wird, bestehend aus dem bei der destillativen Abtrennung von reinem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat anfallenden Sumpfprodukt und aus rohem 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat im Verhältnis 1 zu mindestens 1,5, wobei das Gemisch eine Anfangsviskosität bei 25 °C kleiner 1200 m.Pas, einen relativen Gehalt an 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 40 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen von kleiner 22 % hat und das Sumpfprodukt eine Viskosität bei 25 °C kleiner 10000 m. Pas, einen relativen Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat größer 35 % und einen relativen Gehalt an APA-Strukturen kleiner 55 % aufweist.
2. Verwertung des Rückstandes der 4.4'-Diphenylmethandiisocyanatdestillation in Polyurethanhartschaumstoffsystemen gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sumpfprodukt und das rohe 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat vorzugsweise im Bereich von 1 zu 2 bis 1 zu 10 gemischt wird, die Viskosität der Mischung vorzugsweise kleiner 700 m.Pas bei 25 °C ist und der relative Gehalt an 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat vorzugsweise im Bereich von 45 % bis 55 % liegt.