



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: C 08 G 18/08



(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

616 439

(21) Gesuchsnummer: 730/74 (22) Anmeldungsdatum: 18.01.1974 (30) Priorität(en): 19.01.1973 DE 2302564 (24) Patent erteilt: 31.03.1980 (45) Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1980	(73) Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE) (72) Erfinder: Rudolf Erdmenger, Bergisch-Gladbach (DE) Martin Ullrich, Leverkusen (DE) Manfred Hederich, Leverkusen (DE) Ernst Meisert, Leverkusen (DE) Bernhard Stelte, Leverkusen (DE) Alfred Eitel, Köln (DE) Rolf Jakob, Leverkusen (DE) (74) Vertreter: Bovard & Cie., Bern
--	--

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren.

(57) Polyurethan-Elastomere aus Diisocyanaten, Polyhydroxylverbindungen (Molekulargewicht 800-3500), Glykolen (Molekulargewicht bis 300) und gegebenenfalls Triolen (Molekulargewicht bis 500) werden in Schneckenmaschinen in Gegenwart von Gleitmitteln erzeugt. Es werden selbstreinigende, zweiwellige Schneckenmaschinen mit im gleichen Sinne rotierenden Schneckenwellen verwendet. In einer Schneckenzone hierin, in der Knetelemente intensiv mischen (Knetfrequenzen bis 15Hz), wird die kritische Reaktionsphase, in welcher das Reaktionsgemisch starke Klebrigkeit und eine Viskosität zwischen 20 und 70 Pa.s aufweist, mit einem Geschwindigkeitsgefälle im radialen Spiel zwischen Kamm und Gehäusewand von mehr als 2000s⁻¹ durchlaufen. Dies hat ein homogenes, knötchenfreies Endprodukt zur Folge. Das Verfahren ermöglicht, das thermoplastische Endprodukt direkt formgebend zu extrudieren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von

A) Diisocyanaten,

B) Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 800–3500, und

C) Glykolen mit einem Molekulargewicht bis 300, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

D) Triolen mit einem Molekulargewicht bis 500,

wobei die Umsetzung, abgesehen von einer allfälligen, vor dem Eintritt in die Schneckenmaschine stattfindenden Umsetzung von Komponente A) mit Komponente B) zu Isocyanatgruppen aufweisendem Voraddukt, in selbstreinigenden, zweiwelligen, mit Knetelementen bestückten Schneckenmaschinen mit im gleichen Sinne rotierenden Schneckenwellen sowie gegebenenfalls unmittelbar nachgeschalteten Einwellenschnecken in Gegenwart von Gleitmitteln erfolgt und zwar bei Temperaturen zwischen 90 und 260°C und in einem Viskositätsbereich während der Reaktion in der Schneckenmaschine von 0,01 bis 300 Pa.s, dadurch gekennzeichnet, dass zwecks Erzielung eines homogenen, knötchenfreien Endproduktes die kritische Reaktionsphase, in der das Reaktionsgemisch starke Klebrigkeit und eine Viskosität im Bereich zwischen 20 und 70 Pa.s aufweist, in der zweiwelligen Schneckenmaschine in einer Schneckenzone mit intensiv mischenden Knetelementen bei Knetfrequenzen bis 15 Hz und mit einem Geschwindigkeitsgefälle im radialen Spiel zwischen Kamm und Gehäusewand von mehr als 2000 s⁻¹ durchlaufen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt am Maschinenende verformt wird, beispielsweise zu Strängen, Schläuchen, Rohren, Kabelmänteln, Bändern, Platten, Folien.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Gleitmittel Amide von 8–20 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, Diamide aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit mehr als 9 C-Atomen und aromatischen oder aliphatischen Diaminen, Ester von mehr als 10 C-Atome aufweisenden Fettsäuren oder Glyzeride von mehr als 8 C-Atome aufweisenden Carbonsäuren verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines organischen, inerten Lösungsmittels durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskomponenten in einer der Schneckenmaschine unmittelbar vorgeschalteten, kleinvolumigen, gerührten Mischkammer vorgemischt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskomponenten in einer der Schneckenmaschine unmittelbar vorgeschalteten Mischdüse vorgemischt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskomponenten getrennt an einer oder mehreren Stelle(n) in die Schneckenmaschine eingespeist und erst in der Schneckenmaschine vereinigt und gemischt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Förderung der reagierenden Substanz durch die im Bereich des kritischen Reaktionsstadiums liegende Knetzone mittels einer davor angeordneten Schneckengewindezone bewirkt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Förderung der reagierenden Substanz durch die am

Maschinenanfang liegende Knetzone durch gewindeähnlichen, wendeltreppenartigen Versatz der Knetscheiben bewirkt wird.

5

Elastische Kunststoffe auf der Grundlage von Polyisocyanaten, Polyhydroxyl-Verbindungen und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln sind bekannt. Solche Kunststoffe werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, ausführlich beschrieben. Viele dieser Polyurethan-Elastomeren können durch nachträgliche Verformung in die endgültige Form gebracht werden. Z. B. können durch Spritzguss oder durch Extrusion Formteile hergestellt werden. Andere Methoden zur Herstellung von Formteilen sind das Giessen der Reaktionskomponenten in Formen oder das Pressen von walzbaren Polyurethan-Elastomeren. Für die kontinuierliche Fertigung von Platten, Folien, Schläuchen, Kabelmänteln und Profilen kommt jedoch in erster Linie die Extrusion von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren in Frage. Solche thermoplastischen Polyurethan-Elastomere werden erhalten, indem man Polyester oder Polyätherdiole und Glykole, z.B. Butandiol-1,4, mit angenähert stöchiometrischen Mengen von Diisocyanaten umsetzt. Diese Umsetzung muss unter Einhaltung exakter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Vorrichtungen zur Durchführung der Reaktion werden z.B. in der DE-AS 1 147 772 beschrieben. Hiernach werden die gut gemischten und genau dosierten Reaktionspartner in ein vorgeheiztes Flüssigkeitsbad gebracht und in diesem zur Reaktion gebracht, anschließend gereinigt, granuliert, und erst nach diesen Prozessschritten kann die Extrusion zu fertigen Formteilen erfolgen.

Nach der amerikanischen Patentschrift 2 750 018 werden die Reaktionskomponenten, Polyester, Butandiol und Polyisocyanat, über Dosierpumpen einem Mischkopf zugeführt. Aus diesem Mischkopf werden die reagierenden Komponenten auf ein Förderband aus Polytetrafluoräthylen gebracht und durch einen Ofen geführt, der auf Temperaturen von 100°C erhitzt ist. Nach mehreren Minuten wird das Material in Streifen geschnitten und anschließend weitere 24 Stunden unter Stickstoff bei 100°C getempert. Erst nach dieser Zeit kann eine Verarbeitung auf Spritzguss- oder Extrusionsmaschinen erfolgen.

Nach der DE-AS 1 106 969 werden thermoplastische Polyurethan-Elastomere erhalten, indem man die stöchiometrisch dosierten Ausgangskomponenten, Polyester, Butandiol-1,4 und Isocyanat, eine Minute lang verrührt, zur Reaktion bringt und sodann in grössere Behälter giesst, diese Behälter verschraubt und 3,5 Stunden lang in einem Ofen auf 140°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird granuliert und anschließend durch Strangpressen verarbeitet. Nach der DE-AS 1 165 852 lassen sich thermoplastisch verformbare Polyurethan-Elastomere auch herstellen, indem man die Reaktionskomponenten bei Temperaturen zwischen 60 und 135°C mischt und das Reaktionsgemisch zu seiner Verfestigung auf beheizte, mit Trennmitteln bestrichene Bleche gießt. Man verteilt die reagierende Masse rechtzeitig, um ein Ablösen von der Unterlage zu erleichtern. Die lagerfähigen thermoplastischen Polyurethan-Massen, die so erhalten werden, müssen durch Schneiden, Schnitzeln und Mahlen zerkleinert und schliesslich einer formgebenden Verarbeitung durch Spritzguss, Extrusion oder Pressen unterworfen werden.

Die herkömmlichen Verfahren dieser Art laufen also auf eine Verarbeitung von Polyurethan-Granulaten hinaus. Die hierfür erforderlichen Granulate werden in komplizierten Prozessen hergestellt.

Alle Versuche, technisch hochwertige Polyurethanelastomere durch gleichzeitige Umsetzung und Extrusion in Schneckenmaschinen direkt aus den Ausgangskomponenten, d. h.

ohne den Umweg über Granulate, herzustellen, sind bisher fehlgeschlagen. So beschreibt etwa die DE-OS 2 059 570 ein kontinuierliches Einstufenverfahren zur Herstellung thermoplastischer Polyurethane, bei welchem

- a) in einer ersten Zone ein Diisocyanat, ein polymeres Diol, ein difunktionaler Kettenverlängerer und ein Katalysator vermengt werden;
- b) das Reaktionsgemisch danach durch eine zweite Zone hindurchgeführt wird, in der es unter Einwirkung hoher Scherkräfte vermischt wird; und
- c) das Reaktionsgemisch schliesslich kontinuierlich in eine Verformungszone übergeführt wird, in der man es durch Strangverpressen formt.

Das besondere Kennzeichen dieses Verfahrens liegt darin, dass man die Temperatur des Reaktionsgemisches bei seinem Durchtritt durch die einzelnen Zonen so einregelt, dass seine Viskosität überall in den Zonen praktisch konstant im Bereich von 100–1000 Pa.s bleibt.

Wie sich zeigte, lassen sich gemäss der DE-OS 2 059 570 keine homogenen, knötchen- und quallenfreien Produkte herstellen. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Bildung derartiger störender Inhomogenitäten vermieden werden kann, wenn man das Gemisch der Reaktionskomponenten der Einwirkung eines grossen Geschwindigkeitsgefälles mittels intensiv mischender Knetelemente bereits in einer Reaktionsphase aussetzt, in der die Viskosität noch niedrig ist, nämlich zwischen 20–70 Pa.s liegt. Knetzonen in späteren Phasen der Reaktion sind hingegen von untergeordneter Bedeutung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von

- A) Diisocyanaten,
- B) Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht von 800–3500, und
- C) Glykolen mit einem Molekulargewicht bis 300, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
- D) Triolen mit einem Molekulargewicht bis 500,

wobei die Umsetzung, abgesehen von einer allfälligen, vor dem Eintritt in die Schneckenmaschine stattfindenden Umsetzung von Komponente A) mit Komponente B) zu Isocyanatgruppen aufweisendem Voraddukt, in selbstreinigenden, zweiwelligen, mit Knetelementen bestückten Schneckenmaschinen mit im gleichen Sinne rotierenden Schneckenwellen sowie gegebenenfalls unmittelbar nachgeschalteten Einwellenschnecken in Gegenwart von Gleitmitteln erfolgt und zwar bei Temperaturen zwischen 90 und 260°C und in einem Viskositätsbereich während der Reaktion in der Schneckenmaschine von 0,01 bis 300 Pa.s, das dadurch gekennzeichnet ist, dass zwecks Erzielung eines homogenen, knötchenfreien Endproduktes die kritische Reaktionsphase, in der das Reaktionsgemisch starke Klebrigkeit und eine Viskosität im Bereich zwischen 20 und 70 Pa.s aufweist, in der zweiwelligen Schneckenmaschine in einer Schneckenzone mit intensiv mischenden Knetelementen bei Knetfrequenzen bis 15 Hz und mit einem Geschwindigkeitsgefälle im radialen Spiel zwischen Kamm und Gehäusewand von mehr als 2000 s⁻¹ durchlaufen wird.

Bei Einhaltung der erfindungsgemässen Verfahrensbedingungen gelingt es, die Reaktion so zu führen, dass eine homo-

gene Masse erhalten wird, welche auch frei von qualligen Teilchen (Gelpartikeln, Knötchen) ist, wie sie ohne die erfindungsgemässen Massnahmen stets bei der Synthese von Polyurethan-Elastomeren in Schneckenmaschinen auftreten. Durch die bei der exothermen Reaktion auftretende Wärmetönung und die in der Schneckenmaschine erzeugte Friktionswärme verbleibt das entstehende Polyurethan-Elastomer im thermoplastischen Zustand, so dass eine gleichzeitige Formgebung des Reaktionsproduktes am Maschinenende leicht möglich ist. Das Giessen der Reaktionskomponenten auf Bleche u. dgl., das Zerkleinern und die zusätzliche Wärmezufuhr bei der nachträglichen Formgebung sind bei diesem neuen Verfahren nicht mehr erforderlich.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kommen als Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500 solche der bekannten Art in Frage, z.B. die an sich bekannten Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyesteramide, Polyacetale oder Polycarbonate.

Als Polyätherpolyole insbesondere geeignet sind z.B. Addukte des Äthylenoxids oder Propylenoxids an Startermoleküle wie Wasser, Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Amine wie NH₃, Äthylen-diamin. Ferner eignen sich Butylenglykopolyäther sowie gemischte Polyäther, die neben den genannten Komponenten noch andere Glykolreste, wie z.B. Phenyläthylenglykolreste, eingebaut enthalten. Bevorzugt werden Dihydroxypolyäther eingesetzt. Es können aber auch Gemische von Dihydroxypolyäthern mit mehrfunktionellen Polyäthern eingebaut werden.

Als Hydroxylpolyester, die vorzugsweise primäre Hydroxylgruppen aufweisen, kommen z.B. Polyester in Frage, wie sie aus Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure oder Terephthalsäure und Diolen wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol erhalten werden können. Vorzugsweise werden Polyester mit zwei Hydroxylgruppen verwendet, es können aber auch Mischungen von bifunktionellen Polyestern mit mehrfunktionellen Polyestern eingesetzt werden. Endständige Hydroxylgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate sind für das erfindungsgemässe Verfahren ebenfalls geeignet. Hier seien insbesondere 1,4-Butandiolpolycarbonat und 1,6-Hexandiolpolycarbonat genannt, die z.B. durch Umsetzen dieser Glykole mit Diphenylcarbonat herstellbar sind. Im erfindungsgemässen Verfahren können auch Gemische von beliebigen der oben genannten Polyhydroxylverbindungen verwendet werden, z.B. Gemische von Polycarbonaten mit Polyestern oder Gemische von Polyäthern, Polycarbonaten und Polyacetalen.

Als Diisocyanate kommen solche beliebiger, konventioneller Art in Frage, z.B.: 2,4-Toluyldiisocyanat und/oder dessen Gemische mit 2,6-Toluyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und dessen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl oder 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Vorzugsweise verwendet man als Diisocyanate Isocyanatgruppen aufweisende Voraddukte, hergestellt aus monomeren Diisocyanaten und Dihydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 800 bis 3500.

Als Beispiele für niedrigmolekulare Glykole mit einem Molekulargewicht bis 300 seien Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Hydrochinon-bis-hydroxyäthyläther, Diäthylen- und Triäthylenglykol genannt.

Diese Kettenverlängerungsmittel weisen vorzugsweise primäre OH-Gruppen auf. Gegebenenfalls können Triole wie Trimethylolpropan, Glycerin oder Hexantriol-(1,2,6) mitverwendet werden, die Molekulargewichte bis 500 aufweisen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden in der Regel etwa stöchiometrische Verhältnisse zwischen den NCO-Gruppen und den vorhandenen OH-Gruppen eingehalten. Im allgemeinen wird das NCO:OH-Verhältnis zwischen 0,97 und 1,10 liegen. Geringe Abweichungen von diesem Verhältnis sind natürlich möglich.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in Gegenwart von Gleitmitteln, die ein Kleben des Reaktionsgemisches an den Schnecken und Wandungen im Mehrschneckenextruder vermindern, durchgeführt. Hierbei kann es sich um die an sich bekannten Gleitmittel (auch Trennmittel genannt) handeln.

So sind für das Verfahren z.B. natürliche und synthetische Derivate von Fettsäuren brauchbar. Besonders geeignet sind Amide von C₈-C₂₀-Monocarbonsäuren wie Dodecylamid, Decylamid, Oleylamid oder Stearylamid in Mengen von etwa 0,3 bis 5 Gew.-%. Ebenfalls sehr gut geeignet sind Diamide aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit mehr als 9 C-Atomen und aromatischen oder aliphatischen Diaminen, wie z.B. Phenyl-bis-palmitylamid oder Äthyl-bis-stearylamid. Als weitere Beispiele seien auch Ester von Fettsäuren, vorzugsweise mit mehr als 10 C-Atomen, wie Palmitinsäuremethyl- oder Stearinsäurebutylester sowie Glyceride von Carbonsäuren mit mehr als 8 C-Atomen genannt. Auch Polyäthylenwache und synthetische Wachse, Montanwache und deren Abmischungen können Verwendung finden. Vorzugsweise verwendet man als Gleitmittel im erfindungsgemässen Verfahren 0,3 bis 5 Gew.-% (bezogen auf Polyurethanfeststoff) an Derivaten von Fettsäuren mit mehr als 12 C-Atomen, z.B. Ester oder Amide dieser Fettsäuren.

Die Umsetzung dieser Ausgangsstoffe kann in herkömmlicher Weise nach einem Einstufenprozess oder nach einem Zweistufenprozess, gegebenenfalls auch in Gegenwart von an sich bekannten Aktivatorn, wie Zinnverbindungen oder Aminen, erfolgen. Nach dem Einstufenverfahren werden alle Reaktionsteilnehmer vermischt und in dem Mehrschneckenextruder zur Reaktion gebracht, während nach dem Zweistufenverfahren zunächst aus monomerem Diisocyanat und Polyhydroxylverbindung vom Molekulargewicht 800 bis 3500 ein Isocyanatgruppen aufweisendes Voraddukt gebildet wird, welches dann mit den Kettenverlängerern weiter reagiert. Der Zweistufenprozess wird im erfindungsgemässen Verfahren bevorzugt angewendet. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, die Reaktion in Gegenwart von organischen inerten Lösungsmitteln, z.B. in Gegenwart von Estern, Äthern, Ketonen, Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen, ablaufen zu lassen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Essigsäurebutylester, Methyläthylketon, Chlorbenzol, Dekalin und Aceton.

Die Reaktionspartner können in an sich bekannter Weise, z.B. über Zahnrad- oder Kolbenpumpen, dosiert und gegebenenfalls auch vorgemischt werden.

In der Zeichnung sind Ausführungsformen von Teilen einer zur Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens geeigneten Vorrichtung dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 einen Längsschnitt durch den Zylinder einer zweiwelligen Schneckenmaschine,

Fig. 2-6 Querschnitte durch den Zylinder von zweiwelligen Schneckenmaschinen mit unterschiedlichen Formen der Knetscheiben,

Fig. 7 eine Seitenansicht der Knetelemente in einer fördernden Knetzone und eine Frontalansicht davon.

Die Reaktionspartner können einzeln oder vorvermischt in die selbstreinigende, zweiwellige Schneckenmaschinen mit im gleichen Sinne rotierenden Schneckenwellen (1, s. Fig. 1) eingebracht werden. Es können an sich bekannte und handelsübliche Maschinen dieser Art mit zonenweiser Beheizung bzw. Kühlung des Gehäuses (2-6), z.B. über einen flüssigen Wärmeträger, verwendet werden. Wenn die genannten Reaktionspartner in einwelligen oder auch in mehrwelligen Schneckenmaschinen ohne die erfindungsgemässen Massnahmen kontinuierlich umgesetzt werden, dann enthält die ausgestossene Schmelze stets quallige Teilchen, im folgenden Knötchen genannt. Zu erklären sind diese Inhomogenitäten durch ein Anhaften und längeres Verweilen von Teilen des während einer kritischen Reaktionsphase im Viskositätsbereich zwischen 20 und 70 Pa.s sehr klebrigen Reaktionsgemisches an den Schneckenwellen und Gehäusewänden (selbst bei mehrwelliger Bauart mit kämmenden Schnecken innerhalb der maschinentechnisch notwendigen Spiele). Diese hinsichtlich Verweilzeit und Reaktionsgeschichte und damit auch in den Eigenschaften anders als die Hauptmasse gearteten Teilchen werden dann später zufallsbedingt abgelöst und in das Elastomere mit eingearbeitet.

Um diese Knötchenbildung zu vermeiden, wird im erfindungsgemässen Verfahren schon die relativ niedrigviskose Schmelze, die sich noch in der oben definierten kritischen Reaktionsphase (Viskosität zwischen 20 und 70 Pa.s) befindet, einem hohen Geschwindigkeitsgradienten (mehr als 2000 s⁻¹ im Spiel zwischen Schneckenkamm und Gehäusewand) unterworfen und gleichzeitig durch die Knetelemente rhythmisch mit Frequenzen bis 15 Hertz beansprucht.

Durch diese Massnahmen wird die Substanz so intensiv radial gemischt, dass die Reaktion homogen abläuft und ein Anhaften des Stoffes an den Schneckenwellen und Gehäusewänden verhindert wird. Die Reaktion erfolgt in selbstreinigenden, zweiwelligen Schneckenmaschinen mit im gleichen Sinne rotierenden Schneckenwellen bei Temperaturen zwischen 90 und 260°C, zweckmässig bei hier üblichen radialen Spielen von je nach Schnecken grössse 0,1-0,6 mm bei Schneckenkreisdrehzahlen über 150 U/min. So beträgt z.B. die bei einer derartigen zweiwelligen Schneckenmaschine mit 53 mm Aussendurchmesser der Schnecken und einem Radialspiel von 0,2 mm mit Erfolg angewandte Drehzahl 300 U/min bei einem maximalen Geschwindigkeitsgefälle im gescherten Produkt von 4170 s⁻¹ zwischen Schneckenaussendurchmesser und Gehäuse, also im radialen Spiel gerechnet. Geeignete Knetelemente sind z.B. die in DBP 813 154 und DBP 940 109 beschriebenen und in den Fig. 2-6 im Querschnitt dargestellten prismatischen Scheiben verschiedener Geometrie, die sich bis auf das maschinentechnisch notwendige kleine Spiel in jeder Stellung gegenseitig abschaben und im Zusammenwirken mit den Gehäusegraten (18, 19) auf den zu mischenden Stoff hohe Scher- und Reibungskräfte ausüben. Mehrere derartige Knetscheiben, auf der Welle in Umfangsrichtung jeweils versetzt angeordnet, ergeben eine Knetzone (7, 8, 9 in Fig. 1).

Da eine solche Knetzone in der Regel für die das Schneckengehäuse kontinuierlich axial durchströmende Substanz ein Strömungshindernis darstellt, wird ihr zweckmässig - wie in Fig. 1 dargestellt - eine druckaufbauende selbstreinigende Gewindeförderzone (10, 11, 12) vorgeschaltet, deren Geometrie z.B. in DBP 862 668 beschrieben wird. Das kritische, besonders klebrige und daher in den bekannten Verfahren Knötchenbildung verursachende Reaktionsstadium befindet sich hier in der ersten Knetzone (7), wo unter den genannten Mischbedingungen das Entstehen von Knötchen verhindert wird. Das relativ dünnflüssige Gemisch der Reaktionskomponenten (Viskosität je nach Ausgangsverbindungen 0,01 bis vorzugsweise etwa 0,05 Pa.s) sowie das hochviskose Produkt der weiter fortgeschrittenen Reaktion (Endviskosität bis zu

300, vorzugsweise bis zu 160 Pa.s) lassen sich dagegen in den Gewindeförderzonen (10 bzw. 11, 12, 13) ohne Minderung der Qualität hantieren. Durch entsprechende Temperaturführung in den Gehäusezonen (2, 3) und gegebenenfalls durch Zugabe reaktionsbeschleunigender Aktivatoren lässt sich das kritische Reaktionsstadium in der Knetzone (7) lokalisieren. Es ist bevorzugt, dass die Förderung der Substanz durch die im Bereich beginnender Reaktion liegende Knetzone mittels einer davor angeordneten Schneckengewindezone bewirkt wird.

Gewindeähnliche, wendeltreppenartig versetzte Knetscheiben nach Fig. 7 haben sich auch bewährt. Sie haben neben der erwünschten radialen Mischwirkung auch eine Förderwirkung in axialer Richtung, so dass die Schneckengewindezone (10) und die Knetzone (7) in Fig. 1 ersetzt werden können durch eine fördernde Knetzone entsprechend Fig. 7.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Förderung der reagierenden Substanz durch die in diesem Falle schon am Maschinenanfang liegende Knetzone durch einen von den Dosierpumpen der Reaktionskomponenten aufzubringenden Flüssigkeitsvordruck bewirkt. Die Flüssigkeit wird hierzu in die geschlossene Maschine eingepumpt.

Es besteht auch hier stets die Alternative, die Komponenten entweder vor der Schnecke in einem Mischkopf oder in einer Mischdüse vorzumischen oder getrennt an einer oder mehreren Stellen in die Schneckenmaschine einzuspeisen und erst in der Schneckenmaschine bei intensiver Mischwirkung zu vereinigen.

Die in Fig. 1 neben der wichtigen, Knötchen-Bildung verhindernden ersten Knetzone (7) dargestellten weiteren Knetzonen (8) und (9) dienen der Homogenisierung des ausreagierenden Stoffes. Die Knetzonen (8) und (9) sind jedoch von geringerer Bedeutung (so wurden z.B. auch bei Weglassen der Zone (9) homogene, knötchenfreie Produkte erhalten); sie sind dann wichtig, wenn dem Polyurethan noch irgendwelche Zuschlagstoffe beigemischt werden sollen. Die in ihren Eigenschaften oben beschriebenen Knetzonen (7, 8, 9) arbeiten besonders intensiv, wenn sie durch in Stoffflussrichtung nachgeschaltete, schmale, rückwärtsfördernde Gewinde- bzw. Knetzonen (14, 15, 16) stets mit Substanz gefüllt gehalten werden. Letztere hier als Strömungshindernis wirkenden Elemente werden dann von dem in der beschriebenen Weise (durch Schneckengewinde, fördernde Knetelemente oder Flüssigkeitsvordruck) diktierten Stoffstrom überfahren.

Wie oben erläutert, lässt sich Knötchenbildung während der kritischen Reaktionsphase, also im Viskositätsbereich zwischen 20 und 70 Pa.s, durch Knetscheiben, kleine Schneckenspiele und hohe Schneckendrehzahlen, d. h. hohe Geschwindigkeitsgefälle vermeiden. Die gleiche hohe Drehzahl verursacht aber in der hochviskosen, ausreagierten Schmelze am Maschinenende, auch schon in der Gewindeförderzone (13), eine beträchtliche Produkterwärmung durch innere Reibung. Spätestens in der Gehäusezone (6) muss daher im allgemeinen gekühlt werden, um eine Überhitzung der Substanz zu vermeiden. Eine weitere Massnahme hierzu ist z.B. die Vergrößerung der Schneckenspiele in diesem Bereich, die, wie erwähnt, vorne in der Zone des kritischen Reaktionsstadiums, d. h. der klebrigen Stoffzustände so klein wie maschinenbaulich möglich sein sollen. Bei grossen Maschinen ist es angebracht, zwecks Vermeidung von Überhitzung des fertigen Produktes eine hochtourig laufende zweiwellige Schneckenmaschine mit Knetelementen zur homogenen Reaktion bis zum nicht mehr kritischen Stadium mit einer langsam laufenden und daher wenig Friktionswärme erzeugenden, unmittelbar nachgeschalteten Einwellenschnecke für den Rest der Reaktion und das Ausschleiben der fertigen Schmelze über ein formgebendes Werkzeug zu kombinieren. Es ist somit vorteilhaft, wenn die Umsetzung der Komponenten in einer zweiwelligen Schneckenma-

schine mit im Reaktionsabschnitt möglichst kleinen radialen Spielen, dagegen im Extrusionsabschnitt grösseren Radialspielen zwischen Schnecken und Gehäuse durchgeführt wird, bzw. wenn die Umsetzung der Komponenten zu einem knötchenfreien Produkt in einer selbstreinigenden, zweiwelligen, hochtourig laufenden Schneckenmaschine mit Knetelementen in der kritischen Reaktionszone und der Rest der Reaktion und das Ausschleiben der fertigen Schmelze über ein formgebendes Werkzeug mittels einer langsam laufenden, unmittelbar nachgeschalteten Einwellenschnecke durchgeführt wird.

Es können dem Produkt in der Schneckenmaschine während oder nach der Reaktion auch Farbstoffe bzw. andere Zuschlagstoffe, wie z.B. Trennmittel, Füll- und Verstärkungstoffe oder Thermoplaste, beigemischt werden.

Gegebenenfalls kann die Schmelze in der Schneckenmaschine auch in bekannter Weise von flüchtigen Bestandteilen durch Entgasung befreit werden.

Nach Verweilzeiten in der Schneckenmaschine von in der Regel 0,8–4 min bei Temperaturen zwischen 90 und 260°C kann die ausreagierte Schmelze am Maschinenende über ein formgebendes Werkzeug, vorzugsweise eine Lochdüse (17), ausgestossen werden. Als formgebende Werkzeuge können z.B. auch Schlitzdüsen, Profilformdüsen, Schlauchformdüsen oder Kabelummantelungsköpfe in herkömmlicher Form angeschlossen werden. Die austretenden Polyurethane können zweckmässig in an sich bekannter Weise mittels Kühlwalzen, Kühlbädern oder durch Luft abgekühlt werden. Die Verfahrensprodukte bedürfen normalerweise keiner zusätzlichen Nachbehandlung, da sie nach dem beschriebenen Verfahren im allgemeinen mit schmalem Verweilzeitspektrum unter dauernder Mischung bei sehr exakter Temperaturführung unter Luftfeuchtheitsausschluss hergestellt werden. Sie weisen daher ein hohes Festigkeits- und Eigenschaftsbild auf. Die Verfahrensprodukte können jedoch nachträglich noch einer thermoplastischen Verformung unterworfen werden, indem man die Folien, Platten oder Stränge beispielsweise tiefzieht oder bläst. Sie können aber auch zerkleinert und einer nachträglichen thermoplastischen Verarbeitung auf Spritzguss- oder Extrusionsmaschinen unterworfen werden, wenn für die Herstellung der Elastomeren hauptsächlich lineare difunktionelle Ausgangsprodukte verwendet wurden. Dadurch ist es möglich, Fabrikationsabfälle, wie z.B. Stanzabfälle, einer Weiterverarbeitung und Wiederverwendung zuzuführen.

Zur Herstellung von Granulat für die Spritzguss- oder Extrusionsverarbeitung kann vorteilhaft die von der Schneckenmaschine über eine Lochdüse ausgestossene, ausreagierte Polyurethanschmelze in Form von Strängen in Wasser abgekühlt, so äusserlich erstarrt und, nicht mehr klebend, durch innere Wärme an Luft vom äusserlichen Haftwasser befreit und anschliessend zu Granalien geschnitten werden; der Wassergehalt ist hiernach kleiner als 0,05%. Alternativ hierzu kann die Schmelze auch am Schneckenende beim Austritt aus einer Lochplatte unter Wasser von einem umlaufenden Messer granuliert und dann im Wasser erstarrt werden. Die Granalien können unmittelbar anschliessend in einer Zentrifuge bzw. in einem Trockner mittels Luft vom äusserlichen Haftwasser befreit werden.

Die Verfahrensprodukte können vielfache Anwendung finden, z.B. als Maschinenelemente, wie Zahnräder, Büchsen, Kabelmäntel, Schläuche, Dichtungen und Lagerschalen. Die Verwendungsmöglichkeiten der Verfahrensprodukte sind an sich bekannt.

Vergleichsversuch a)

Es wurde ein Gemisch aus 100 Gew.-Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 (OH-Zahl 51, 65), 9,5 Gew.-Teilen Butandiol-1,4, 1,6 Gew.-Teile Oleylamid sowie 1 Gew.-Teil eines 2,2'-6,6'-Tetraisopropyldiphenylcar-

bodiimids hergestellt. Dieses Polyolgemisch wurde auf 100°C erwärmt und mittels Zahnradpumpen einer Mischdüse zugeführt. Durch eine zweite Pumpe wurde dem gleichen Mischkopf geschmolzenes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zudosiert. Auf jeweils 100 g des Polyolgemisches wurden 35 g des Diisocyanates zugemischt. Das aus der Mischvorrichtung austretende dünnflüssige Reaktionsgemisch hatte eine Temperatur von 90–120°C und lief direkt in eine zweiwellige Schneckenmaschine mit gleichsinnig rotierenden 1855 mm langen Schnecken von 53 mm Aussendurchmesser und 0,2 mm Radialspiel, die durchgehend mit Gewindezonen unterschiedlicher Steigung bestückt waren. Der Extruder wurde von aussen mit Heiz- bzw. Kühlmedium beaufschlagt: In der Zone des Produkteintritts wurde die Temperatur auf 95–105°C gehalten, in der Mitte des Extruders wurden Temperaturen von 180–260°C eingestellt, während im letzten Abschnitt des Extruders Temperaturen von 100–180°C eingehalten wurden. Es wurden Schneckendrehzahlen von 70 bis 300 U/min angewandt. Am Ende des Schneckenreaktors wurde eine Breitschlitzdüse von 100 mm Breite und 3 mm Spalthöhe angeflanscht. Das durch diesen Spritzkopf extrudierte, transparente Band war mit zahlreichen qualligen Einschlüssen durchsetzt und somit für technische Verwendung ungeeignet. Die mechanischen Eigenschaften dieses Produktes werden unter Beispiel 1d wiedergegeben.

Vergleichsversuch b)

Das gleiche Reaktionsgemisch wie im Vergleichsversuch a) wurde in einen 2-Schnecken-Extruder mit gleichsinnig drehenden Schnecken mit den gleichen Abmessungen wie im Vergleichsversuch a) eingebracht. Abweichend von Versuch a) wurden die Schnecken im hinteren Drittel gemäss Fig. 1, (9) mit einer Knetzone (entsprechend Fig. 6) ausgerüstet. Es wurde erwartet, dass die in den 2-Schnecken-Extrudern eingebauten Knetelemente die entstehenden qualligen Einschlüsse nachträglich zerkleinern würden. Die übrigen Verfahrensbedingungen wurden wie im Vergleichsversuch a) gestaltet. Das aus der Breitschlitzdüse austretende Band wies jedoch entgegen der Erwartung einen hohen Grad von Inhomogenität auf und war durch zahlreiche quallige Einschlüsse verunreinigt, daher technisch nicht verwertbar.

Vergleichsversuch c)

Es wurde wie im Vergleichsversuch b) verfahren, der 2-Schnecken-Extruder wurde jedoch zusätzlich mit einer weiteren Knetzone ausgerüstet. Die Knetelemente befanden sich gemäss Abb. 1 in Pos. 8 und 9. Die übrigen Verfahrensbedingungen wurden beibehalten. Das aus der Breitschlitzdüse austretende Produktband wies ebenso Inhomogenitäten auf wie in den Vergleichsversuchen a) und b).

Beispiel 1

Während des mit Inhomogenitäten laufenden Vergleichsversuchs c) wurde das kritische Reaktionsstadium in die Knetzone in Pos. 8 verlegt. Die Idee wurde durch Abschalten der Heizung der Gehäusezone 3 realisiert, also dadurch, dass die Temperatur des einlaufenden Reaktionsgemisches zunächst konstant gehalten wurde. Der Erfolg war überraschend: Es lief sofort eine durchgehend homogene, knötchenfreie Schmelze ab.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch der beschriebene 2-Schnecken-Extruder zusätzlich mit einer dritten Knetzone gemäss Abb. 1 in Pos. 7 ausgerüstet und mit einer Drehzahl von 300 U/min und Beheizung wie im Vergleichsversuch a) betrieben.

Die übrigen Verfahrensbedingungen wurden nicht geändert. Das aus der Breitschlitzdüse austretende Band war transparent, hatte keine Knoten, war durchgehend homogen und von hoher technischer Qualität.

- 5 Die Viskosität des Reaktionsgemisches im Extruder zeigte folgenden Verlauf:

Einspeisung: ca. 0,05 Pa.s	Pa.s
10 Eintritt in die Knetzone (7):	20
Austritt aus der Knetzone (7):	70
Eintritt in die Knetzone (8):	ca. 100
Austritt aus der Knetzone (8):	ca. 130
Eintritt in die Knetzone (9):	ca. 140
15 Austritt aus der Knetzone (9):	ca. 150
Düse (17):	152

- In den vorangehenden Vergleichsversuchen und Beispielen wurden die Durchsatzmengen zwischen 30 und 100 kg/h variiert. Die zugehörigen mittleren Verweilzeiten des Stoffes in der Schneckenmaschine lagen zwischen 2,5 und 0,8 min. Selbst bei den hohen Durchsatzmengen wurde in Beispiel 2 ein knotenfreies Material erhalten. Der spezifische Nettoarbeitsbetrag, der pro kg durchgesetzten Materials aufgewandt werden musste, betrug 0,05–0,15 kWh/kg.

- Die Überlegenheit des erfindungsgemässen Verfahrens zeigt sich auch in den mechanischen Festigkeiten. Während die Zugfestigkeit der Produkte aus den Vergleichsversuchen a), b) und c) zwischen 35 und 48 N/mm² schwankte, wurde an den Produkten aus Beispiel 2 eine Zugfestigkeit von 49–51 N/mm² gemessen. Ein ähnliches Bild wurde für die Bruchdehnung und Weiterreissfestigkeit gefunden. Bei den Vergleichsversuchen a), b) und c) variierte die Bruchdehnung zwischen 500 und 600% gegenüber 610–620% bei Beispiel 2. Die Werte der Weiterreissfestigkeit lagen bei den Vergleichsversuchen a), b) und c) 1 zwischen 460 und 700 N/cm, bei Beispiel 2 hingegen zwischen 800 und 900 N/cm. Diese geringe Streubreite, die innerhalb der Messgenauigkeit liegt, spricht für die Gleichmässigkeit des Produktes. Die Werte von Shore-Härte, Elastizität und Abrieb waren bei den Produkten aus Vergleichsversuch a) und Beispielen 1 und 2 gleichmässig und innerhalb der Fehlergrenze der Messung gleich gross.

Vergleichsversuch d)

- Es wurde wie im Vergleichsversuch a) verfahren, jedoch mit der Abänderung, dass anstelle der Breitschlitzdüse ein konventioneller Querspritzkopf zur Ummantelung von Drähten verwendet wurde. Zusätzlich wurden etwa in der Mitte der Zweiwellenschnecke 2 Gew.-% (bezogen auf die eingespeiste Menge Reaktionsgemisch) einer 20 Gew.-%igen Dispersion von Russ und Dioctylphthalat eindosiert. Durch den Querspritzkopf wurde ein Kupferdraht von 2 mm Durchmesser geführt und mit einer Elastomerschicht ummantelt. Das so hergestellte Kabel wies an seiner Oberfläche zahlreiche durch Gelpartikel hervorgerufene Unebenheiten auf und war daher für die technische Verwendung ungeeignet.

Beispiel 3

- Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, ein Querspritzkopf wie im Vergleichsversuch d) angewandt und zwischen den Knetzonen in Pos. 7 und 8, d. h. in Höhe von Pos. 11, die Dispersion des Russes in Dioctylphthalat zugeführt. Das am Ende des Querspritzkopfes abgezogene Kabel war gleichmässig schwarz eingefärbt und hatte eine glänzende glatte Oberfläche.

Vergleichsversuch e)

In einem Rührkessel wurde ein Voraddukt aus 950 Gew.-Teilen eines linearen Polypropylynglykoläthers aus Propylenoxid und Butandiol-1,4 (OH-Zahl 56), 50 Gew.-Teilen eines trifunktionellen Polypropylynglykoläthers (OH-Zahl 56,2) aus Propylenoxid und Trimethylolpropan sowie 15 Gew.-Teilen Stearylamid, 15 Gew.-Teilen 2,2'-6,6'-Tetraisopropylidiphenylcarbodiimid und 1700 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan hergestellt, indem das Gemisch auf 95°C eine halbe Stunde lang erwärmt wurde. In einem zweiten Rührkessel wurde ein Diolgemisch aus 1000 Gew.-Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthandiol (OH-Zahl 56,1), 500 Gew.-Teilen Butandiol-1,4 und 20 Gew.-Teilen eines Farbrusses sowie 20 Gew.-Teilen Methylstearat hergestellt. Das Voraddukt wurde bei einer Temperatur von 90–95°C, die Polyolmischung bei einer Temperatur von 70–80°C mittels Zahnradpumpen einem Mischkopf zugeführt. Aus dieser Mischvorrichtung floss das reagierende Gemisch direkt in die im Vergleichsversuch a) beschriebene zweiwellige Schneckenmaschine. Die übrigen Verfahrensbedingungen wurden wie im Vergleichsversuch a) beibehalten. Das aus der Breitschlitzdüse austretende Band wies eine starke Inhomogenität auf und war mit zahlreichen qualligen Verunreinigungen durchsetzt. Das Band wurde daher in einer Schneidmühle zerkleinert und auf einem 1-Wellen-Extruder erneut verarbeitet. Auch das bei dieser Verarbeitung hergestellte extrudierte Band von 20 mm Breite und 1 mm Dicke wies zahlreiche Unebenheiten auf und war mit qualligen Partikeln durchsetzt. Durch zusätzlichen Einbau von Strainersieben in den Einschnecken-Extruder wurde nur eine geringfügige Verbesserung der Produktbeschaffenheit erzielt.

Beispiel 4

Es wurden wie im Vergleichsversuch e) ein Voraddukt und ein Diolgemisch hergestellt und stündlich dem Mischkopf 24,65 kg des Voradduktes und 13,9 kg des Diolgemisches zugeführt. Das reaktionsfähige Gemisch lief direkt in den in Beispiel 2 beschriebenen Extruder. Die Temperierung und die sonstigen Daten des Extruders waren wie in Beispiel 2 gewählt. Das mit einer Aufwickelvorrichtung aus der Breitschlitzdüse durch ein Kühlwasserbad abgezogene Band war homogen und von guter Oberflächenqualität. Das Material wurde nachträglich in einer Schneidmühle granuliert und auf einem Einschneckenextruder zu einem Bändchen von 20 mm Breite und 1 mm Dicke verarbeitet. Auch dieses so erhaltene Band war homogen und zeigte einen hohen Oberflächenglanz. Ausserdem wurden die Granulate auch durch Spritzguss zu Prüfkörpern verarbeitet, an denen folgende Werte gemessen wurden:

Zugfestigkeit	32,5 N/mm ²
Bruchdehnung	312%
Weiterreissfestigkeit	970 N/cm
Abrieb	42 mm ³
Shore-Härte A	95
Shore-Härte D	50

Beispiel 5

In einen 2-Wellen-Extruder mit denselben Abmessungen wie im Vergleichsversuch a) und mit gleichsinnig rotierenden Schnecken wurden Knetelemente gemäss Abb. 1 in Pos. 7, 8 und 9 eingebaut. Dieser Extruder wurde mit einer Drehzahl von 300 U/min betrieben und wie folgt beheizt: Zone 2 = 110°C, Zone 3 = 180°C, Zonen 4 und 5 = 200°C, Zone 6 = 120°C. Als Formwerkzeug wurde eine mit 8 Bohrungen von 4 mm Durchmesser versehene Düsenplatte verwendet. Mittels Dosierpumpen wurden in die so vorbereitete Schnecke pro Minute folgende Komponenten eindosiert.

276 g eines Polyesters aus Adipinsäure und einem äquimolekularen Gemisch aus Butandiol-1,4 und Äthandiol (OH-Zahl 55,6, Säure-Zahl 0,6), 26,2 g Butandiol-1,4, 2,7 g Distearylamid des Äthylendiamins sowie 112 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Zur Vereinfachung der Dosierung wurden der Polyester, das Butandiol und das Distearylamid des Äthylendiamins vorher gemischt und auf 100°C erwärmt. Das Diisocyanat wurde als Schmelze von 60°C zugepumpt. Zwischen der zweiten und dritten Knetzone, d. h. im Bereich der Zone 12 gemäss Fig. 1, wurden zusätzlich 25 kg/h eines handelsüblichen Polyoxymethylens in Form von Granulat über eine Schüttelrinne eingespeist. (Zur Erzielung höherer Durchsatzmengen könnte aber das Polyoxymethylen zuvor auch in einem zweiten, seitlich angeflanschten Extruder plastifiziert und dann im geschmolzenen Zustand in die Reaktionsschnecke eingepumpt werden). Das am Ende des Extruders austretende Extrudat wurde in Form von Rundschnüren über ein Drahtgitterband abgezogen, durch einen Luftstrom gekühlt und schliesslich in einem Granulator pelletisiert.

Die erhaltenen Granulate wurden in einer Spritzgussmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet. Die Verarbeitungstemperaturen lagen zwischen 180 und 200°C. An den so hergestellten Normstäben S 1 (DIN 53 504) wurde eine Zugfestigkeit von 30,2 N/mm² gemessen. Die Bruchdehnung betrug 522%. Der Modul für eine 100%ige Dehnung wurde mit 27,4 N/mm² bestimmt, die Shore-Härte D betrug 65. Für die Rückprall elastizität wurde 45% gemessen, der Abrieb betrug nur 50% einer hochwertigen Naturkautschukmischung.

Vergleichsversuch f)

Es wurde wie im Vergleichsversuch a) verfahren, mit der Änderung, dass auf 100 g Polyolgemisch nur 33 g des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans zugemischt wurden. Das erhaltene Polyurethan wurde granuliert und in Dimethylformamid-Methyläthylketon (1:1) gelöst. Die hergestellte 20 Gew.-%ige Lösung enthielt quallige Anteile. Durch Ausstreichen der Lösung auf Glasplatten wurde ein transparenter, von Gelpartikeln durchsetzter Film erhalten.

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, jedoch wurden für 100 g des Polyolgemisches nur 33 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan angewandt. Die wie in Vergleichsversuch f) hergestellte Lösung war klar und frei von qualligen Partikeln. Die nach dem Abdunsten zurückbleibende Filmschicht war homogen. Das erhaltene Polyurethan-Elastomer ist somit zur Verarbeitung aus Lösungen und für die Beschichtung von Substraten bestens geeignet.

