



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 42 101 A1 2004.03.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 42 101.3

(51) Int Cl.⁷: B29C 44/48

(22) Anmeldetag: 11.09.2002

B29B 7/74, C08G 18/48, B29C 44/50

(43) Offenlegungstag: 25.03.2004

(71) Anmelder:

Hennecke GmbH, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Raffel, Reiner, Dipl.-Ing., 53721 Siegburg, DE;
Wirth, Jürgen, Dipl.-Ing., 51147 Köln, DE; Pawlik,
Wolfgang, Dipl.-Ing., 50735 Köln, DE; Schamberg,
Martin, Dipl.-Ing., 53773 Hennef, DE

(74) Vertreter:

Feldhues, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
51467 Bergisch Gladbach

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Lunker- und Pinholefreiem Polyurethan-Blockschaum

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum aus mindestens einer Polyolkomponente und mindestens einer Isocyanatkomponente in Gegenwart von Wasser als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren Additiven, bei dem man

a) die Polyolkomponente, die Isocyanatkomponente, das Wasser und gegebenenfalls die weiteren Additive in die Mischkammer eines Mischaggregats dosierend fördert und dort bei Drücken von 5 bis 200 bar zu einem Polyurethan-Reaktionsgemisch vermischt und anschließend

b) das Polyurethan-Reaktionsgemisch in einem Druckabbau-Organ mit Drücken von 5 bis 200 bar verdüst und dabei Blasenkeime erzeugt, wobei man den Druck in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ durch ein Drosselorgan einstellt und so die Anzahl der erzeugten Blasenkeimen steuert und anschließend

c) das Blasenkeime enthaltende Polyurethan-Reaktionsgemisch durch das Drosselorgan ausströmen lässt und auf ein Substrat aufbringt, auf dem es aufschäumt und aushärtet.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum, insbesondere Polyurethan-Blockschaum, in Gegenwart von Wasser als Treibmittel, bei dem die Verfahrensschritte Mischen und Nukleieren, das heißt die Erzeugung von Blasenkeimen, getrennt voneinander durchgeführt werden.

Stand der Technik

[0002] Das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum in Gegenwart von Wasser als chemisches Treibmittel ist beispielsweise in EP-A1-565 974 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die Reaktionspartner Polyol und Isocyanat sowie Wasser und gegebenenfalls weitere Additive kontinuierlich dosiert einer Mischkammer zugeführt und dort mit einem Rührwerksmischer vermischt. Anschließend wird das Gemisch ausgetragen. Bei der Reaktion von Isocyanat und Wasser entsteht Kohlendioxid, das als Treibgas dient und die Aufschäumung des Polyurethans bewirkt.

[0003] Der Rührer hat dabei einerseits die Aufgabe, die Komponenten miteinander zu vermischen; andererseits hat er die zusätzliche Aufgabe, die in den Komponenten in geringen Mengen an als Blasenkeimbildner gelöstem Gas wie Luft oder Stickstoff als feinste Gasbläschen in der Mischkammer freizusetzen, die dann als Blasenkeime fungieren.

[0004] Abhängig von den gelösten Gasanteilen an Blasenkeimbildner in den Komponenten und abhängig vom Druck in der Mischkammer werden an den Röhrelementen durch Scherkräfte und Kavitation die gelösten Gasanteile freigesetzt und bilden so die Keimzellen für das im Laufe der Reaktion chemisch erzeugte CO₂-Treibgas. Aufgrund der über den Radius sehr unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten geschieht dies jedoch sehr unkontrolliert und unplanmäßig, so dass ein sehr inhomogenes Spektrum an Bläschen entsteht.

[0005] Zur Steuerung der Anzahl der Zellen im erzeugten Polyurethanschaum ist es auch möglich, in den Komponenten, vorzugsweise in der Polyol- und/oder der Isocyanatkomponente, zusätzlich größere Mengen an physikalisch gelöstem Treibgas wie niedrigsiedenden Flüssigkeiten oder CO₂ zu lösen. Insbesondere bei hohen Beladungen mit physikalisch gelöstem Treibgas führt dies aber dazu, dass das Gemisch beim Austrag häufig mit vielen groben Blasen durchsetzt ist, die später zu Lunkern im Schaum oder aber zu Schlieren und Strukturen führen.

[0006] Ein weiteres Problem besteht darin, dass sich an der Rührerwelle eine Gasphase separieren kann, da die Gasblasen aufgrund ihrer geringeren Dichte durch das Zentrifugalkraftfeld nach innen an die Rührerwelle wandern. Aus dieser Gasphase können dann durch die Strömung des Polyurethan-Re-

aktionsgemisches einzelne größere Blasen mitgerissen werden, die ebenfalls zu Lunkern oder Pinholes, das heißt Fehlstellen, im Schaum führen.

[0007] Die Zentrifugalkraft in der Mischkammer bedingt darüber hinaus noch ein weiteres Problem. Abhängig von der Art des Rührers und der Rührerdrehzahl ist der Druck außen in der Mischkammer deutlich höher als innen. Das Druckniveau ist aber ein wichtiger Parameter für die Freisetzung von Blasenkeimen. Eine gezielte Nukleierung, das heißt eine gezielte Freisetzung von Blasenkeimen, wird durch diesen Effekt deutlich erschwert. Außerdem kann der Rührer bei diesem Verfahren nicht einfach hinsichtlich der Vermischung der Komponenten optimiert werden, da die optimierte Vermischung zu einer ungezielten Erzeugung von Blasenkeimen führen kann.

[0008] Ein weiteres Problem tritt auf bei dem Versuch, durch zusätzliche Beladung einer Komponente mit einem Blasenkeimbildner wie Luft oder Stickstoff die Anzahl der Zellen gezielt zu steuern. Es ist zwar grundsätzlich möglich, bei gegebenem Mischkammerdruck durch Lösen von als Blasenkeimbildner wirkendem Gas in einer der Reaktionskomponenten die Anzahl der Zellen zu erhöhen. Gleichzeitig entstehen dabei jedoch auch Pinholes und Lunker im erzeugten Schaum. Eine Erhöhung des Mischkammerdruckes beseitigt zwar diesen Effekt, führt jedoch zu größeren Zellen im erzeugten Polyurethanschaum. Fehlerfreie feine Zellen können nur bei geringen Beladungen mit gelöstem Blasenkeimbildner und niedrigen Mischkammerdrücken erzielt werden. Die erzielbaren Mischkammerdrücke sind jedoch wieder von der Art des Rührers, der Viskosität der Mischung, dem Durchsatz und der Rührerdrehzahl abhängig.

Aufgabenstellung

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, diese gegenseitigen Abhängigkeiten aufzulösen und eine gute Vermischung der Reaktionskomponenten und ebenfalls eine gezielte Erzeugung von Blasenkeimen zu ermöglichen. Zur Lösung der Aufgabe werden die Verfahrensschritte Mischen und Nukleieren räumlich voneinander getrennt, wobei zuerst die Komponenten miteinander vermischt werden und anschließend im Polyurethan-Reaktionsgemisch Blasenkeime erzeugt werden. Die Steuerung der Anzahl der erzeugten Blasenkeime erfolgt durch Einstellung des Drucks.

[0010] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum aus mindestens einer Polyolkomponente und mindestens einer Isocyanatkomponente in Gegenwart von Wasser als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren Additiven, bei dem man

- a) die Polyolkomponente, die Isocyanatkomponente, das Wasser und gegebenenfalls die weiteren Additive in die Mischkammer eines Mischaggregats dosierend fördert und dort bei Drücken von 5 bis 200 bar zu einem Polyurethan-Reakti-

onsgemisch vermischt und anschließend
 b) das Polyurethan-Reaktionsgemisch in einem Druckabbau-Organ mit Drücken von 5 bis 200 bar verdüst und dabei Blasenkeime erzeugt, wobei man den Druck in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ durch ein Drosselorgan einstellt und so die Anzahl der erzeugten Blasenkeimen steuert und anschließend
 c) das Blasenkeime enthaltende Polyurethan-Reaktionsgemisch durch das Drosselorgan ausströmen lässt und auf ein Substrat aufbringt, auf dem es aufschäumt und aushärtet.

[0011] Dabei können das Wasser und gegebenenfalls die Additive als separate Ströme in die Mischkammer gefördert werden oder ganz oder teilweise zunächst in mindestens eine der Polyol- und/oder Isocyanatkomponente eingebracht und damit vermischt werden und anschließend gemeinsam mit dieser mindestens einen Polyol- und/oder Isocyanatkomponente in die Mischkammer gefördert werden.

[0012] Als Isocyanatkomponente sind die in der Polyurethan-Chemie gängigen Di- und/oder Polyisocyanate wie beispielsweise Toluylendiisocyanat (TDI) oder Isocyanate der Diphenylmethanreihe (MDI) geeignet.

[0013] Als Polyolkomponente sind die in der Polyurethan-Chemie gängigen Polyole mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen geeignet wie Polyether, Polyester oder Polyamine.

[0014] Als Additive können die in der Polyurethan-Chemie gängigen Hilfs- und Zusatzstoffe wie beispielsweise Katalysatoren, Emulgatoren, Stabilisatoren, Reaktionsverzögerer, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, zusätzliche Treibmittel oder Füllstoffe eingesetzt werden.

[0015] Als Mischaggregat können alle geeigneten Mischaggregate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Rührwerksmischer oder Statikmischer oder Kombinationen daraus eingesetzt.

[0016] Als Substrat, auf dem das Polyurethan-Reaktionsgemisch aufschäumt und aushärtet, können beispielsweise Förderbänder, die mit Deckschichten versehen sein können, oder Formen oder alle anderen gängigen Schäumunterlagen eingesetzt werden.

[0017] Die unkontrollierte Erzeugung von Blasenkeimen in der Mischkammer kann dadurch verhindert werden, dass die Vermischung bei so hohen Drücken durchgeführt wird, bei denen auch Unterdruckzonen und lokale Schergradienten nicht dazu führen können, dass das als Blasenkeimbildner in den Komponenten gelöste Gas wie Luft oder Stickstoff und das durch die chemische Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser entstandene CO₂ in der Mischkammer freigesetzt wird. Die Drücke in der Mischkammer liegen zwischen 5 und 200 bar, bevorzugt zwischen 8 und 150 bar und besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

[0018] Bei der anschließenden Verdüsung des Polyurethan-Reaktionsgemisches lässt sich im Ver-

gleich zur Nukleierung durch Rührer ein besonders enges Blasenspektrum mit extrem feinen Blasenkeimen erzeugen. Dazu erfolgt die Verdüsung bei Drücken von 5 bis 200 bar, bevorzugt bei Drücken von 8 bis 150 bar und besonders bevorzugt bei Drücken von 10 bis 100 bar.

[0019] Vorzugsweise wird vor der Vermischung der Komponenten in der Mischkammer in einer oder mehreren der Komponenten, beispielsweise in der Polyol- und/oder Isocyanatkomponente, ein Blasenkeimbildner gelöst. Üblicherweise sind die Blasenkeimbildner Luft oder Stickstoff. Die anschließende Vermischung in der Mischkammer erfolgt bei solchen Drücken, die oberhalb des Lösungsdrucks der in dem Gemisch oder den Komponenten gelösten Gasanteile liegen, so dass in der Mischkammer kein Blasenkeimbildner und kein durch die chemische Reaktion zwischen Isocyanat und Wasser entstandenes CO₂ freigesetzt wird.

[0020] Der Blasenkeimbildner kann aber auch in die Mischkammer injiziert und dort gelöst werden. Vorzugsweise wird der in die Mischkammer injizierte Blasenkeimbildner dort vollständig gelöst.

[0021] Häufig sind jedoch die in der Polyol- und/oder Isocyanatkomponente während der Lagerung gelösten Mengen an Luft oder Stickstoff für die Bildung von Blasenkeimen bereits ausreichend.

[0022] In Strömungsrichtung hinter der Mischkammer wird der Druck durch geeignete Druckabbau-Organe entspannt, so dass eine gezielte Blasenkeimbildung erfolgt. Wichtig dafür ist einerseits das Vorhandensein von genügend hohen Schergeschwindigkeiten und von Scherkanten sowie andererseits eine Entspannung auf ein Druckniveau unterhalb des Lösungsdruckes der gelösten Gasanteile im Reaktionsgemisch. Vorzugsweise erfolgt die Entspannung schlagartig.

[0023] Als Druckabbau-Organe für die Verdüsung und die Erzeugung von Blasenkeimen sind insbesondere ein oder mehrere Düsen oder Düsenfelder geeignet. Unter einem Düsenfeld werden dabei mehrere düsen- oder blendenartige Öffnungen verstanden, die nebeneinander angeordnet sein können und parallel durchströmt werden. Ebenfalls geeignet sind beispielsweise Blenden, Siebe oder Lochplatten. In bevorzugter Ausführungsform sind diese Öffnungen und damit die Geschwindigkeiten, mit denen diese Öffnungen durchströmt werden, einstellbar. Dies ist z.B. durch Zapfendüsen oder durch zueinander verschieb- oder verdrehbare Lochplatten zu erreichen. Dadurch kann die Anzahl der erzeugten Gaskeime gesteuert bzw. geregelt werden.

[0024] Der Druck in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ wird mit einem verstellbaren Drosselorgan eingestellt. Hierdurch ist die Anzahl der erzeugten Gaskeime steuerbar. Das Druckniveau zwischen Druckabbau-Organ und Drosselorgan liegt in Abhängigkeit von der Art und der Menge des als Keimbildner eingesetzten Gases in einem Bereich von höchstens 20 bar, bevorzugt in einem Bereich

von 0,1 bis 20 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 10 bar und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,2 bis 5 bar.

[0025] Als Drosselorgane können Drosselventile oder andere geeignete verstellbare Drosseleinrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Membranventile oder Quetschventile eingesetzt.

[0026] Vorteilhaft an der Entkopplung der Verfahrensschritte Mischen und Nukleieren ist auch, dass als Mischaggregat Statikmischer eingesetzt werden können. Da ein Statikmischer eine gute Vermischung nur bei einer ausreichenden Druckdifferenz erzielen kann, ist eine gezielte Erzeugung von Blasenkeimen bei Einsatz eines Statikmischers ohne eine Entkopplung der Verfahrensschritte Mischen und Nukleieren nicht möglich. Denn ein Statikmischer erzeugt weder ausreichende Unterdruck- und Kavitationszonen noch ausreichende Schergradienten im Gemisch, um eine genügend feine Nukleierung erzielen zu können. Die allmähliche Entspannung im Statikmischer und die verhältnismäßig niedrigen Scherkräfte in der Strömung durch den Statikmischer führen lediglich zu einer relativ geringen Blasenanzahl und zu einem sehr inhomogenen Blasenspektrum.

[0027] Wenn jedoch dem Statikmischer ein geeignetes Druckabbau-Organ nachgeschaltet ist, kann das Druckniveau im Statikmischer, insbesondere auch am Austritt des Statikmischers, so hoch gehalten werden, dass keinerlei Gas freigesetzt wird. Dadurch kann der Statikmischer hinsichtlich der Vermischung optimiert werden, ohne dass die Erzeugung der Blasenkeime negativ beeinflusst wird.

[0028] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum, enthaltend ein Mischaggregat mit einer Mischkammer und Zuleitungen für die Reaktionskomponenten und einer Auslauffnung für das Polyurethan-Reaktionsgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass an die Auslauföffnung ein Druckabbau-Organ anschließt und in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ ein verstellbares Drosselorgan angeordnet ist.

[0029] Als Mischaggregat wird vorzugsweise ein Rührwerksmischer oder Statikmischelemente oder Kombinationen daraus eingesetzt.

[0030] Als Druckabbau-Organe sind insbesondere ein oder mehrere Düsen oder Düsenfelder sowie Blenden, Siebe oder Lochplatten geeignet.

[0031] Als Drosselorgane können Drosselventile oder andere geeignete verstellbare Drosseleinrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Membranventile oder Quetschventile eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum aus mindestens einer Polyolkomponente und mindestens einer Isocyanatkomponente in Gegenwart von Wasser als Treibmittel und gegebenenfalls weiteren Additiven, bei dem man

a) die Polyolkomponente, die Isocyanatkomponente, das Wasser und gegebenenfalls die weiteren Additive in die Mischkammer eines Mischaggregats dosierend fördert und dort bei Drücken von 5 bis 200 bar zu einem Polyurethan-Reaktionsgemisch vermischt und anschließend

b) das Polyurethan-Reaktionsgemisch in einem Druckabbau-Organ mit Drücken von 5 bis 200 bar verdüst und dabei Blasenkeime erzeugt, wobei man den Druck in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ durch ein Drosselorgan einstellt und so die Anzahl der erzeugten Blasenkeimen steuert und anschließend

c) das Blasenkeime enthaltende Polyurethan-Reaktionsgemisch durch das Drosselorgan ausströmen lässt und auf ein Substrat auf bringt, auf dem es aufschäumt und aushärtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man als Mischaggregat Rührwerksmischer oder Statikmischelemente oder Kombinationen daraus einsetzt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem man als Druckabbau-Organ eine oder mehrere Düsen oder Blenden einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem man Düsen oder Blenden einsetzt, bei denen die Querschnittsfläche der Öffnungen verstellbar ist. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem man als Drosselorgan ein Membran- oder Quetschventil einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck zwischen dem Druckabbau-Organ und dem Drosselorgan höchstens 20 bar beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man vor der Vermischung in der Mischkammer in der Polyolkomponente oder der Isocyanatkomponente einen Blasenkeimbildner löst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man einen Blasenkeimbildner in die Mischkammer injiziert und dort in Lösung bringt.

8. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyurethanschaum, enthaltend ein Mischaggregat mit einer Mischkammer und Zuleitungen für die Reaktionskomponenten und einer Auslauffnung für das Polyurethan-Reaktionsgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass an die Auslauföffnung ein Druckabbau-Organ anschließt und in Strömungsrichtung hinter dem Druckabbau-Organ ein verstellbares Drosselorgan angeordnet ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen