



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 231 214 A3

4(51) C 08 G 18/06

C 08 G 18/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 252 073 1

(22) 16.06.83

(45) 24.12.85

(71) VEB Synthesewerk Schwarzheide, 7817 Schwarzheide, DD; Allunionsforschungsinstitut für Syntheseharze, 600006 Wladimir, ul. Frunse 77, SU

(72) Wagner, Klaus, Dipl.-Chem., DD; Nowak, Viktor A., Dr. SU; Appenroth, Sigrid, Dipl.-Chem., DD; Sachs, Rainer, Dipl.-Chem., DD; List, Sabine, DD; Lux, Hennig, DD; Löser, Lothar, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen

(57) Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethankaltformweichschaumstoffe werden vorzugsweise in der Möbelindustrie und im Transportwesen angewendet. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen, die eine erhöhte Elastizität und verringerte Geschlossenzelligkeit bei Einsatz eines urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanates aufweisen und das Polyurethankaltformweichschaumstoffsystem ein gutes Formfüllvermögen hat, ein spezielles urethanmodifiziertes Polymethylpolyphenylisocyanat mit einem speziellen Polyolgemisch reagieren zu lassen. Erfindungsgemäß wird als spezielles Polyolgemisch ein Gemisch bestehend aus einem Polyol A, Polyol B und Polyol C eingesetzt und als urethanmodifiziertes Polymethylenpolyphenylisocyanat wird das Umsetzungsprodukt 85 bis 95 Gew.-% eines phosgenierten Anilin-Formaldehyd-Kondensates zur Reaktion gebracht, das 55 bis 75 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4,4'-Isomeren und 5 bis 15 Gew.-% Polyol A oder Polyol B oder ihrer Gemische besteht.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen, die vorzugsweise in der Möbelindustrie und im Transportwesen angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen ist bekannt. Gemäß DE-OS 2 415 733, DE-OS 2 346 996 und DD-PS 130 040 wird als urethanmodifiziertes Isocyanat ein Gemisch aus Polymethylenpolyphenylisocyanat und Toluylendiisocyanat eingesetzt, wobei die Umsetzung der Isocyanate im Überschuß mit Polyoxyalkylenpolyolen erfolgt. Der Nachteil des Verfahrens besteht in der Toxizität aufgrund der relativ hohen Feuchtigkeit von TDI. Gemäß DE-OS 2 815 554 und DE-OS 2 815 579 wird die Toxizität reduziert und die Formstandzeit wesentlich verkürzt durch Einsatz eines urethanmodifizierten aromatischen Isocyanates, das durch Reaktion eines Gemisches aus Polymethylenpolyphenylisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen hergestellt wird, die 2 bis 4 aktive Zerewitinoff-Wasserstoffatome und ein Molekulargewicht von 60 bis 1500 besitzen.

Gemäß EP 0 004 879 wird zur Herstellung des urethanmodifizierten Isocyanates ein Polyoxyalkylendiol mit einem Molekulargewicht

über 2000 eingesetzt, das über 50 % primäre OH-Gruppen enthält und gemäß US-PS 4 237 240 werden die Gemische mit Polyesteralkoholen als Polyolkomponente eingesetzt.

Gemäß DD-WP C 08 G /233 933 2 ist es möglich, durch Einsatz eines Reaktionsproduktes aus einem phosgenierten Anilin-Formaldehyd-Kondensat, das 60 % bis 70 % Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4.4'-Isomeren und ein Polyoxyalkylenpolyol, das im Molekül 2 bis 3 OH-Gruppen und ein Molekulargewicht größer 2000 aufweist, traditionelle Polyoxyalkylen-triole zur Polyurethankaltformweichschaumherstellung einzusetzen, die ein Molekulargewicht von 4000 bis 7000, einen Ethylenoxidgehalt von 5 % bis 25 % und einen Gehalt an primären OH-Gruppen von über 50 % haben.

Die nach der beschriebenen Weise hergestellten Polyurethankaltformweichschaumstoffe haben die Nachteile, daß sie eine erhöhte Geschlossenzelligkeit und relativ niedrige Elastizität aufweisen. Derartige Polyurethankaltformweichschaumstoffsysteme zeigen außerdem eine verminderte Fließfähigkeit.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist, Polyurethankaltformweichschaumstoffe mit erhöhter Elastizität und verringerter Geschlossenzelligkeit bei Einsatz eines urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanates herzustellen, wobei das Polyurethankaltformweichschaumstoffsystem ein gutes Formfüllvermögen aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt zur Erreichung des Zieles die Aufgabe zugrunde, zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen neben Zusatzstoffen ein spezielles urethanmodifiziertes Polymethylenpolyphenylisocyanat mit einem speziellen Polyolgemisch reagieren zu lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Polyolgemisch ein Gemisch eingesetzt wird, bestehend aus 75 bis 98 Gew.-% Polyol A, das ein Polyalkylentriol mit einem Molekulargewicht von 4000 bis 7000 ist und 50 % primäre OH-Gruppen

und einen Ethylenoxidgehalt von 10 % bis 20 % hat, aus 1 bis 10 Gew.-% Polyol B, das ein Polyoxyalkylendiol oder Polyoxyalkylentriol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3500 ist und 50 % bis 100 % Ethylenoxid und überwiegend primäre OH-Gruppen enthält, und aus 0 bis 15 Gew.-% Polyol C, das ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Molekulargewicht von 100 bis 3500 ist und höchstens 15 % Ethylenoxid enthält und überwiegend sekundäre OH-Gruppen besitzt und, daß als urethanmodifiziertes Polymethylenpolyphenylisocyanat das Umsetzungsprodukt aus 85 bis 95 Gew.-% eines phosgenierten Anilin-Formaldehyd-Kondensates eingesetzt wird, das 55 Gew.-% bis 75 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4.4'-Isomeren und 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Polyol A oder Polyol B oder ihrer Gemische besteht.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyol A wird in der Regel durch Propoxylierung von Glycerol, Trimethylolpropan und anderen geeigneten Startverbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen und nachfolgender Ethoxylierung hergestellt. Bei einem Molekulargewicht von 400 bis 7000 beträgt die Funktionalität des Polyols 2,3 bis 2,7.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyol B wird durch Alkoxylierung von Diolen oder Triolen oder ihrer Gemische hergestellt. Als Alkoxylierungsmittel kommen Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid zum Einsatz, wobei die erhaltenen Produkte bei Zimmertemperatur flüssig sein sollen, beispielsweise Polyethylenglykol 600, Polyoxyethylenpolypropylentriole mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3500 auf Basis von Glycerol oder seiner Gemische mit Ethylenglykol.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyol C wird durch Alkoxylierung, vorzugsweise Propoxylierung von solchen Startverbindungen, wie Glycerol, Saccharose, Xylit, Wasser oder ihrer Gemische, hergestellt. Beispiele für derartige Polyole sind propoxyliertes Glycerol mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3500, Polyoxyethylenpolyoxypropylenpolyole mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 4000, einem Ethylenoxidgehalt von höchstens 15 % und einer Anordnung der Ethylenoxidgruppen am Anfang oder in der Mitte der Polyolkette auf Basis von Glycerol oder seiner Gemische mit Wasser oder Ethylenglykol, propoxylierte Lösungen von

Saccharose in Glycerol und Wasser, sowie propoxyliertes Xylit. Die Polyole A, B und C haben bei der Polyurethankaltformweichschaumstoffherstellung folgende Funktionen:

- Polyol A ist das Grundpolyol für die Schaumstoffherstellung,
- Polyol B dient als Zellöffner und verbessert die Elastizität der Schaumstoffe u.
- Polyol C ist ein Modifikator zur Verbesserung der Aushärtung und der Zugfestigkeit.

Die Anteile der genannten Polyole im Polyurethankaltformweichschaumstoffsystem sind für die Verarbeitung und das Kennwertniveau der Polyurethankaltformweichschaumstoffe von Bedeutung und müssen in Abhängigkeit vom Polyurethankaltformweichschaumstoffsystem genau ermittelt werden.

Eine Erhöhung der Menge an Polyol B über die obengenannte Konzentration hinaus führt zur Verschlechterung der Aushärtung des Polyurethankaltformweichschaumstoffes und zur Verringerung der Zugfestigkeit. Bei zu geringer Menge an Polyol B erfüllt es nicht seine Funktion und wird der angestrebte Effekt nicht erzielt.

Eine Erhöhung der Konzentration von Polyol C über die genannte Grenze verursacht eine Verringerung der Elastizität und eine Verschlechterung der Formteilerfläche.

In starkem Maße liegt die Einsatzmenge an Polyol C vom Molekulargewicht des Polyols B ab, wobei die Abhängigkeit einen entgegengesetzten Charakter trägt, das heißt je höher das Molekulargewicht des Polyols B ist, um so geringere Mengen an Polyol C sind zweckmäßigerweise zu verwenden. Während beispielsweise bei einem Molekulargewicht des Polyols B von 600 etwa die gleiche Menge Polyol C benötigt wird, ist bei einem Polyoxyethylenpolyoxypropylenpolyol, Ethylenoxidgehalt ca. 70 Gew.-%, mit einem Molekulargewicht von ca. 3500 nur eine geringe Menge an Polyol C erforderlich oder braucht Polyol C überhaupt nicht verwendet werden.

Wie überraschend festgestellt wurde, sind bei der Herstellung von Polyurethankaltformweichschaumstoffen auf der Basis von urethanmodifiziertem Polymethylenpolyphenylisocyanat, insbesondere von Umsetzungsprodukten aus 85 bis 95 Gew.-T. eines

phosgenierten Anilin-Formaldehyd-Kondensats, das 55 bis 75 % Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4.4'-Isomeren besteht, und 5 bis 15 Gew.-% Polyoxyalkylenpolyol A oder B oder Gemische aus A und B unbedingt die erfindungsgemäßen Polyolmischungen zu verwenden um eine hohe Elastizität und minimale Geschlossenzelligkeit der Polyurethankaltformweichschaumstoffe zu erhalten. Das zur Urethanmodifizierung verwendete Polymethylenpolyphenylisocyanat ist ein an sich bekanntes Produkt, das durch Phosgenierung eines Kondensationsproduktes aus Anilin mit Formaldehyd erhalten wird. Die Zusammensetzung des Isocyanats hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Das Phosgenierungsprodukt enthält eine bestimmte Menge zwei- und mehrwertiger Verbindungen und kann eine unterschiedliche isomere Zusammensetzung des Diphenylmethandiisocyanats aufweisen. Gemäß der Erfindung wird vorzugsweise ein Polymethylenpolyphenylisocyanat verwendet, das 55 bis 75 % Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4.4'-Isomeren besteht.

Die Herstellung des urethanmodifizierten Isocyanats ist im allgemeinen bekannt und erfolgt in der Regel durch Reaktion des Isocyanats mit einer geringen Menge an geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen.

Erfindungsgemäß sind als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen Polyoxyalkylenpolyole, die bereits als Polyol A und B charakterisiert wurden, besonders geeignet. Die genannten Polyole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Die verwendete Polyolmenge beträgt 5 bis 15 Gew.-%. Die urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanate sind bei Zimmertemperatur flüssige Produkte mit einem NCO-Gehalt von 24 bis 30 %.

Außer dem beschriebenen Polyolgemisch und dem urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanat werden zur Herstellung der Polyurethankaltformweichschaumstoffe die üblichen Katalysatoren, Treibmittel und anderen Zusatzstoffe verwendet.

Als Katalysatoren sind die bekannten Verbindungen, beispielsweise tertiäre Amine, wie Triethylendiamin, Dimethylcyclohexylamin, Dimethylethanolamin u.dgl., und Metallsalze, vorzugsweise Zinnsalze, geeignet.

Als Treibmittel dienen Wasser oder Wasser und niedrigsiedende Halogenkohlenwasserstoffe wie Freon-11. Es werden übliche Treibmittelmengen, d. h. 1,5 bis 5,0 Gew.-% Wasser, vorzugsweise 2 bis 3,5 Gew.-%, und 0 bis 20 Gew.-% Freon-11, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, eingesetzt.

Geeignete oberflächenaktive Stoffe, die die Homogenität der Ausgangskomponenten verbessern und die Schaumstoffstruktur regulieren, sind siliciumorganische Verbindungen.

Desweiteren können übliche Zusatzstoffe wie Flammschutzmittel, Treibstoffe, Füllstoffe usw. eingesetzt werden.

Zur Herstellung der Polyurethankaltformweichschaumstoffe werden alle Ausgangskomponenten vermischt oder Gemische aus Polyol, Katalysatoren, Treibmittel, Stabilisatoren und den verschiedenen Zusatzmitteln vorher hergestellt und danach das urethanmodifizierte Polymethylenpolyphenylisocyanat zugesetzt.

Das NCO/OH-Verhältnis beträgt 0,8 bis 1,3 zu 1. Das Gemisch aller Ausgangskomponenten wird verschäumt und der Polyurethankaltformweichschaumstoff wird mit einer Temperatur von 20 bis 50 °C in eine Form gegeben und derselbe härtet innerhalb von 2 bis 6 min aus.

Der Verschäumungsvorgang ist durch eine geringe Toxizität gekennzeichnet. Es tritt kein merkbarer Isocyanatgeruch auf. Die Formteile lassen sich leicht entformen und walken und besitzen ein gutes äußeres Aussehen. Das Formfüllvermögen der erfindungsgemäßen Polyurethankaltformweichschaumstoffsysteme ist im Vergleich zu ähnlichen Kompositionen auf Basis von Polymethylenpolyphenylisocyanaten deutlich verbessert.

Die Erfindung wird nachstehend an folgenden Beispielen näher erläutert:

Ausführungsbeispiele 1 bis 17

Tabelle 1 enthält die für das erfindungsgemäße Polyolgemisch verwendeten Polyoltypen und ihre wesentlichen Kennwerte.

In Tabelle 2, Beispiele 1 bis 9, wird die Zusammensetzung der Polyolmischungen entsprechend der Erfindung angegeben.

Der Tabelle 3, Beispiele 10 bis 15, sind die Zusammensetzung

und die charakteristischen Kennwerte der für die Verschäumung verwendeten urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanate zu entnehmen.

Die Herstellung der urethanmodifizierten Isocyanate erfolgt in bekannter Weise durch Vermischen und Reaktion des Polyols und des Isocyanats bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C. Das Polyol löst sich leicht im Isocyanat unter geringer Wärmeentwicklung.

Ausführungsbeispiele 16 bis 25

Die Herstellung der Polyurethankaltformweichschaumstoffe, erfolgt in bekannter Weise. Dazu werden die Bestandteile der in Tab. 4, Beispiele 16 bis 25, angegebenen Polyolkomponenten in ein Gefäß eingewogen und mit Hilfe eines Rührwerkes bei 3000 U/min intensiv vermischt.

Bei den Beispielen 16, 17, 19, 21 bis 25 bzw. 18 und 20 werden dann jeweils 650 Gew.-Teile des auf diese Weise hergestellten Polyolgemisches mit jeweils 325 bzw. 354 Gew.-Teilen des beschriebenen urethanhaltigen Polymethylenpolyphenylisocyanates entsprechend dem gesamten Mischungsverhältnis in einer Aluminiumform mit einem Fassungsvermögen von 16 l verschäumt. Die Formtemperatur beträgt 30 bis 35 °C und die Formverweilzeit 4 min. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der hergestellten Polyurethankaltformweichschaumstoffe werden in Tabelle 5 angegeben. Es werden leicht walkbare Formteile mit guter Elastizität und zufriedenstellenden Kennwerten erhalten.

Tabelle 1: Charakterisierung der verwendeten Polyoltypen

	Polyol B				Polyol C		
	Polyol A	B - 1	B - 2	B - 3	C - 1	C - 2	C - 3
Polyol- typ	Polyoxy- ethylen- polyoxypro- pylentrinol	Polyoxy- ethylen- diol	Polyoxy- ethylen- polyoxy- propy- lentrinol	Polyoxy- methylen- polyoxy- propylen- triol	Polyoxy- propy- lendiol	Polyoxypro- pylenpo- lyol	Polyoxy- propylen- triol
							Polyoxyethyl- polyoxypro- pylentrinol
Starter	Glycerol	Ethylen- glykol	Glycerol	Glycerol	Wasser	Saccharose Glycerol	Glycerol
mittl. Mo- lekular- gewicht	5000	600	900	3500	135	540	2000
							3500
OH-Zahl, mg KOH/g	34	185	170	48	870	475	56
							48
Ethylen- oxidge- halt Gew.-%	13	100	60	70	-	-	-
							10

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polyolmischungen

Polyoltyp / Nr. des Beispiels	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polyol A, Gew.-%	83,0	92,0	94,0	94,0	93,5	96,5	96,5	95,5	90,0
Polyol B-1, Gew.-%	6,0	4,5	4,0	3,5	2,0	-	-	-	-
" B-2, Gew.-%	-	-	-	-	-	3,5	-	-	-
" B-3, Gew.-%	-	-	-	-	-	-	3,5	3,5	10,0
Polyol C-1, Gew.-%	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-
Polyol C-2, Gew.-%	-	3,5	2,0	-	-	-	-	1,0	-
Polyol C-3, Gew.-%	-	-	-	-	4,5	-	-	-	-
Polyol C-4, Gew.-%	11,0	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3: Zusammensetzung und Charakterisierung der urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanaten

Kennwert / Nr. des Beispiels	10	11	12	13	14	15
Gehalt an Diphenylmethan-diisocyanat in Polymethylenpolyphenylisocyanat, Gew.-%	59,2	63,8	67,2	63,0	63,2	63,2
Menge an Polymethylenpolyphenylisocyanat, Gew.-%	92,5	92,5	92,5	90	90	95
Polyoltyp	B-1	B-1	B-1	A	A/B-1	B-2
Menge an Polyol, Gew.-%	7,5	7,5	7,5	10	7,5/2,5	5
Viskosität, 20 %, m Pas	630	490	240	380	440	280
NCO-Gehalt, %	27,5	27,1	28,2	27,0	26,9	28,4

Tabelle 4: Formulierungen der Polyurethankaltformweichschaumstoffsysteme

Bestandteil / Nr. des Beispiels	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Polyolgemisch mit Zusatzstoffen										
Polyolmischung, Beispiel-Nr.	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9
Polyolmischung, Gew.-T.	86,0	85,8	95,1	85,9	95,2	85,9	83,8	85,9	85,9	85
Wasser Gew.-T.	2,5	2,5	3,3	2,5	3,3	2,5	2,6	2,5	2,5	2
Triethylendiamin Gew.-T.	0,3	0,5	0,7	0,4	0,6	0,4	0,3	0,4	0,4	0
(33%ig in Dipropylenglykol)										
Dimethylcyclohexylamin Gew.-T.	0,7	0,4	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0
Dimethylethanolamin Gew.-T.	-	0,3	0,2	-	0,2	-	0,3	-	-	
Silikonstabilisator Gew.-T.	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0
(Blockcopolymer aus Siloxan u. Polyether)										
Trichlorfluormethan Gew.-T.	10,0	10,0	-	10,0	-	10,0	12,0	10,0	10,0	10
urethanmodifiziertes Polymethylenpolyphenylisocyanat, Beispiel Nr.	14	11	14	12	11	10	11	15	10	1

Tabelle 5: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der hergestellten Polyurethankaltformweichschaumstoffe

Kennwert / Nr. des Beispiels	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Mischungsverhältnis	100:50	100:50	100:60	100:48	100:60	100:50	100:50	100:50	100:50	100:50
Polyolgemisch mit Zusatzstoffen: urethanmodifiziertem Polymethylenpolyphenylisocyanat (in Gew.-T.)										
Rohdichte, formgeschäumt, im Kern, kg/m ³	41	45	49	44	50	43	42	44	45	44
Druckverformungsrest, %										
50 %, 23 °C, 72 h	2,6	2,6	1,9	3,1	1,9	3,3	2,3	1,7	1,6	2,4
50 %, 70 °C, 22 h	4,6	4,5	4,6	4,2	4,6	4,9	6,4	4,7	3,9	3,5
Zugfestigkeit, kPa	82	76	87	80	87	78	70	98	87	73
Rückprallelastizität, %	61	59	58	57	58	59	58	60	60	61
Eindruckhärte, N	560	510	690	460	690	580	530	600	620	620
40 %, Teller A										

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethankaltformweichschäumen, die eine erhöhte Elastizität und verringerte Geschlossenzelligkeit haben und aus Polyurethankaltformweichschaumstoffsystemen, die ein gutes Formfüllvermögen aufweisen, durch Reaktion eines Polyolgemisches mit Zusatzstoffen und mit einem urethanmodifizierten Polymethylenpolyphenylisocyanat gefertigt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolgemisch ein Gemisch eingesetzt wird, bestehend aus 75 bis 98 Gew.-% Polyol A, das ein Polyalkylentriol mit einem Molekulargewicht von 4000 bis 7000 ist und 50 % primäre OH-Gruppen und einen Ethylenoxidgehalt von 10 bis 20 % hat, aus 1 bis 10 Gew.-% Polyol B, das ein Polyoxyalkylendiol oder Polyoxyalkylentriol mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3500 ist und 50 % bis 100 % Ethylenoxid und überwiegend primäre OH-Gruppen enthält, und aus 0 bis 15 Gew.-% Polyol C, das ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Molekulargewicht von 100 bis 3500 ist und höchstens 15 % Ethylenoxid enthält und überwiegend sekundäre OH-Gruppen besitzt und, daß als urethanmodifiziertes Polymethylenpolyphenylisocyanat das Umsetzungsprodukt aus 85 bis 95 Gew.-% eines phosgenierten Anilin-Formaldehyd-Kondensates eingesetzt wird, das 55 bis 75 Gew.-% Diphenylmethandiisocyanat enthält und aus mindestens 95 % des 4.4'-Isomeren und 5 bis 15 Gew.-% Polyol A oder Polyol B oder ihrer Gemische besteht.