Chemisches Recycling von Polyurethan-Blockweichschäumen

Bisherige Ergebnisse

Gerhard Behrendt, Valentin Stoychev, Dieter Lehmann

1. Einleitung

Im Jahr 2004 wurden weltweit ca. 8,2 Mio. t Polyurethane (PUR) hergestellt. Von dieser Menge sind ca. 42 % Blockweichschäume, d. h. es wurden ca. 3,5 Mio. t Blockweichschäume im Wesentlichen für Polsterungen, Matratzen oder Sitzkissen hergestellt. Im Verlauf des Produktionsprozesses fallen zwischen 15 und 20 % der Produktionsmenge als Abfall in Form von Verschnitten, Schwarten oder Angusstücken an, d. h. weltweit wurden bei der Blockweichschäumherstellung ca. 0,6 Mio. t Abfälle erzeugt. Ein Teil dieser Abfälle wird durch einen Verklebungsprozess (Rebonding) nach der Zerkleinerung wieder zu Weichschäumen verarbeitet, ein anderer, jedoch inzwischen deutlich reduzierter Teil, wird als Teppichrückenbeschichtung (carpet backing) eingesetzt. Ein immer größer werdender Anteil wird bisher nicht verwertet. Für diesen Anteil, der weltweit auf ca. 250.000 t/a geschätzt wird, werden neue Verwertungsmöglichkeiten gesucht.

PUR-Blockweichschäume werden hinsichtlich ihrer Ausgangsstoffe bzw. ihres Einsatzes unterschieden in Standard-Blockweichschäume auf der Basis von trifunktionellen Polyetheralkoholen, Blockweichschäume auf der Basis von Polymerpolyolen, Blockweichschäume mit Füllstoffen (Kreide, Cellulose, Stärke) und viskoelastische Blockweichschäume. Innerhalb dieser Gruppen gibt es noch Unterschiede hinsichtlich der Formulierung, um bestimmte Eigenschaften der Blockweichschäume, z. B. Dichte, Rückprallelastizität, Druckverformungsrest etc., einzustellen. Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung und der unterschiedlichen Anforderungen an die Recyclate erfordert jeder Blockweichschäumtyp eine speziell auf ihn ausgelegte Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der Verfahrensbedingungen beim chemischen Recycling. In dieser Arbeit berichten wir über die bisher erzielten Ergebnisse der Untersuchungen zur Solvolyse von Blockweichschäumen unterschiedlichen Typs und unterschiedlicher Herkunft nach dem an der Technischen Fachhochschule Wildau entwickelten PUR-Solvolyse-Verfahren [1].

Ziel dieser Untersuchungen war es, für die unterschiedlichen PUR-Blockweichschäumarten optimale Verfahren und Zusammensetzungen zu finden und in Labor- bzw. kleintechnischen Versuchen zu erproben, um daraus geeignete Anwendungs- bzw. Einsatzmöglichkeiten in PUR sowie Formulierungen für neuartige Anwendungen direkt aus der Solvolyse zur Verfügung stellen zu können. Schließlich sollte durch diese angepassten Solvolyseszusammensetzungen und die darauf optimierten Verfahrensbedingungen die Vorstufe des Einsatzes in industriellen Verfahren erreicht werden.

2. Materialien und Methoden

2.1 Verwendete PUR-Blockweichschäume

Es wurden die folgenden Typen von PUR-Blockweichschäumen unterschiedlicher Hersteller verwendet:

- PUR-Blockweichschäumstoff auf der Basis eines trifunktionellen Polyetheralkohols (aus Glycerin und Propylenoxid durch anionische Polymerisation, Hydroxylzahl 56 mg KOH/g), eines Katalysatorgemisches aus zinnorganischer Verbindung (Zinndioctoat) und tertiärem Amin (DABCO), Wasser als Treibmittel und einem 80:20-Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (England, Polen);
- PUR-Blockweichschäumstoff auf der Basis eines trifunktionellen Polyetheralkohols (aus Glycerin und Propylenoxid durch anionische Polymerisation, Hydroxylzahl 56 mg KOH/g), eines Katalysatorgemisches aus zinnorganischer Verbindung (Zinndioctoat) und tertiärem Amin (DABCO), einem zusätzlichen Vernetzer (Addukt von Propylenoxid an Diethylentriamin), Wasser als Treibmittel und einem 80:20-Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (Russland);
- PUR-Blockweichschäumstoff auf der Basis eines trifunktionellen Polyetheralkohols wie oben und Stärke als Füllstoff (Iran) bzw. Kreide als Füllstoff (Japan),
- Viskoelastischer PUR-Blockweichschäumstoff auf der Basis eines trifunktionellen Polyetheralkohols mit erhöhtem Ethylenoxidanteil und einem Zusatzstoffpaket aus Katalysatorgemisch (zinnorganischer Verbindung und tertiäre Amine), Stabilisator, Wasser und ggf. Glykolen und Vernetzern sowie einem 80:20-Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (England);
- PUR-Blockweichschäumstoff auf der Basis eines trifunktionellen Polymerpolyols (Polyetheralkohol) mit 3 bis 30 Gew.-% Polymeranteil (Acrylnitril-Styrol-Copolymeres, SAN) sowie Zusatzstoffpaket aus Katalysatorgemisch (zinnorganischer Verbindung und tertiäre Amine), Stabilisator, Wasser sowie einem 80:20-Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (England, USA).

Die Schäume werden vor ihrem Einsatz mittels Shredder auf eine Teilchengröße von 4 bis 8 cm zerkleinert. Eine weitere Vorbehandlung erfolgt nicht.

2.2 Weitere Reagenzien

Als weitere Reagenzien wurden Dipropylenglykol (PUR grade, BASF AG) (DPG), Butan-1,4-diol (PUR grade, BASF AG) (BD14) und Di-n-butylamin (pure grade, BASF AG) (DBA) verwendet. Polyetheralkohole einschließlich Polypropylenglykol (Lupranol® 1000) wurden durchweg von der BASF AG kostenlos zur Verfügung gestellt; dafür sei an

dieser Stelle der BASF AG nochmals gedankt. Als Polyisocyanat wurde ein polymeres MDI der BASF AG verwendet (Lupranat® M20S).

2.3 Umsetzungsverfahren

Die Umsetzung erfolgte unter Laborbedingungen in 350ml-, 1,5- und 6l-Sulfierkolben mit Zentralöffnung (NS 45 bzw. 75) zur Schaumstoffzugabe, jeweils einem NS 14,5 für Thermometer und Stickstoffeinleitung sowie einem NS 29 für den Rückflusskühler mit Trockenrohr. Das Reaktionsgemisch wurde über ein Heiznest mit Thermostat beheizt und mittels Magnetrührer (mit Teflon ummantelt) gerührt.

Zur Durchführung der Umsetzung werden die berechneten Mengen an flüssigen Reaktionskomponenten in den Sulfierkolben eingewogen, der Rührer und die Heizung gestartet. Sobald die Temperatur des Reaktionsgemisches 165 °C erreicht hat, wird mit der Schaumstoffzugabe durch den Zentralschliff begonnen. Während der Zugabe des PUR wird die Temperatur langsam auf 180 °C gesteigert. Nach vollständiger Zugabe der Schaumstoffflocken wird die in den jeweiligen Tabellen angegebene Zeit bei einer Temperatur zwischen 170 und 220 °C nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird danach abgekühlt, abgefüllt und analysiert.

Bei der Umsetzung im 150l-Reaktor der H&S-Anlagentechnik GmbH wird analog verfahren. Es wird ein doppelwandiger Edelstahlreaktor mit Thermalölheizung und Propellerrührer verwendet. Analog wird mit Stickstoff begast und ein Wärmetauscher als Rückflusskühler verwendet. Die Reaktionsbedingungen werden wie oben über das Temperiergerät des Reaktors eingestellt.

Im Falle der kontinuierlichen Umsetzung wird gemäß [2] gearbeitet. Es wird ein Doppelwellen-Mischerknetzer der LIST AG als Basisreaktor verwendet. Die Temperatur des Thermalöls, das den Mantel und die Wellen beheizt, wird auf 235 °C eingestellt, so dass die Gemischtemperatur am Austrag bei 190 °C liegt. Der Durchsatz wird über die Zuführungsgeschwindigkeit der Schaumstoffflocken so eingestellt, dass eine Verweilzeit von 15 Minuten im Reaktor realisiert wird. Nach Verlassen des Reaktors wird über ein Filter filtriert und in Container abgefüllt.

3. Ergebnisse

Polyurethane auf der Basis von Polyetheralkoholen und Di- oder Polyisocyanaten, die mit Wasser als Treibmittel hergestellt wurden, enthalten als spaltbare Bindungen einmal die Urethangruppe und zum anderen Harnstoffgruppen als einzelständige oder oligomere Gruppen mit bis zu 20 über die Isocyanatreste (Aromaten) verknüpfte Harnstoffgruppen. Die Spaltung der Urethangruppen ist sehr gut untersucht worden und kann mit alkalischen, sauren oder Lewis-Verbindungen, mit Alkoholen, Glykolen, Aminen, Aminoalkoholen, metallorganischen oder phosphororganischen Verbindungen erfolgen [3]. Aromatische Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe werden durch Carbonsäuren, z. B. Fumarsäure, Maleinsäure oder Adipinsäure, schnell gespalten und bilden dadurch oligomere Acylharnstoffe, die im Falle der Verwendung ungesättigter Dicarbonsäuren

radikalisch polymerisiert werden können [4]. Harnstoffbindungen werden jedoch auch durch Alkohole, insbesondere Glykole, bei erhöhter Temperatur gespalten, wobei als Reaktionsprodukte primäre aromatische Amine entstehen, die bei der weiteren Verarbeitung der Reaktionsprodukte zu verschiedenen Problemen (Reaktivität, aber auch Gefahrsstoffrecht) führen.

An der Technischen Fachhochschule Wildau wurde ein Verfahren zur Spaltung von Polyurethanen durch ein neuartiges Solvolysgemisch auf der Basis von Glykolen und sekundären aliphatischen Aminen entwickelt. Durch dieses Verfahren können alle Arten von Polyurethanen in flüssige Produkte umgesetzt werden [5]. PUR-Weichschaumstoffe enthalten auf Grund der Reaktion des als Treibmittel verwendeten Wassers immer Polyharnstoffe gemäß der Bruttogleichung

Durch die kurzen Reaktionszeiten bei diesem Solvolysverfahren wird die Spaltung der Polyharnstoffe weitestgehend verhindert.

Bei diesem Solvolysverfahren laufen zwei Reaktionen parallel ab: die Bildung von Polyharnstoffen (Gleichung 2) und die Bildung von ω -Hydroxyoligourethanen (Gleichung 3) durch Umsetzung der Urethangruppe mit dem jeweiligen Reaktionspartner:

Dabei wirkt das Amin sowohl als Reaktionsbeschleuniger als auch als Reaktionskomponente und ist bei entsprechender Zusammensetzung des Solvolysgemisches nach beendeter Umsetzung vollständig verbraucht. Durch die Auswahl der Hydroxylkomponente (Glykolgemisch und/oder Polyethertriol) können bereits durch die Wahl dieses Reaktanden die Eigenschaften des Solvolysats (Recyclingpolyols) weitestgehend bestimmt und auf die zukünftigen Einsatzbereiche eingestellt werden. Das bedeutet, dass durch die Zusammensetzung des Solvolysgemisches bei der Spaltung der PUR bereits die im daraus hergestellten neuen Polyurethan erzeugten Polymerstrukturen eingestellt und schließlich festgelegt werden.

Bedingt durch die vorgesehenen Einsatzbereiche weisen die PUR-Blockweichschaumstoffe auf Grund der von ihrem Hersteller angewandten Formulierungen unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und unterschiedliche Morphologien auf. Deshalb ist die Struktur der Polymernetzwerke der PUR-Blockweichschaumstoffe entsprechend unterschiedlich. Diese unterschiedliche Struktur hat bei der Solvolyse wiederum Auswirkungen auf den Reaktionsablauf:

- die verwendeten Polyetheralkohole beeinflussen in hohem Maße die Oberflächenspannung des Solvolysates, und durch den fortlaufenden Eintrag von weiterem PUR verändert sich diese im Verlauf der Umsetzung ständig,
- durch unterschiedlich eingestellte Dichte und damit verschiedene Mengen an Wasser sind die Harnstoff-

blöcke unterschiedlich groß, was einen beträchtlichen Einfluss auf deren Löslichkeit im Gemisch der Hydroxylverbindungen hat,

- bei Verwendung von Polymerpolyolen zur PUR-Blockweichschaumstoffherstellung können die darin enthaltenen Copolymeren durch die Zusammensetzung des Solvolysegemisches unverändert erhalten werden, zu größeren Teilchen agglomerieren oder zu kristallähnlichen Strukturen verschmolzen werden,
- bei Anwesenheit von Füllstoffen können diese im Solvolysat verbleiben, wenn sie sich nicht verändern (Kreide) oder müssen mit aufwendigen Nachfolgeschritten abgetrennt werden (Stärke, Celluloseprodukte) bzw. führen zu einer starken Verfärbung des Solvolysats oder zu starkem Geruch.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wurden für einzelne Typen von PUR-Blockweichschaumstoffen verschiedener Hersteller unterschiedliche Solvolyseverfahrensvarianten im Labormaßstab entwickelt und zum Teil im 150l-Maßstab erprobt.

3.1 PUR-Blockweichschaumstoff

Als PUR-Blockweichschaumstoff wurde ein Produkt aus Polen eingesetzt. Die Rohdichte des Schaumstoffs betrug 28 g/dm³ nach eigener Messung. Die Formulierung besteht im Wesentlichen aus

- Polyethertriol (Hydroxylzahl 56 mg KOH/g)
- Zinndioctoat
- DABCO
- Zellstabilisator
- Wasser
- Toluylendiisocyanat (80 : 20 Isomerengemisch)

Die parallel ablaufenden Reaktionen des Polyethertriols und des Wassers mit dem Diisocyanat haben etwa das Verhältnis von 1 : 7,5, so dass neben den Urethangruppen etwa die achtfache Menge an Harnstoffgruppen in Form von Oligomeren vorliegt. Statistisch sind diese Harnstoffgruppen in Oligomerblöcken mit einer Zahl der wiederkehrenden Struktureinheit zwischen etwa 2 und 22 verteilt, wobei sie sich außerdem in physikalisch gebundenen Aggregaten organisieren. Diese Harnstoffaggregate werden durch den Solvolyseprozess praktisch nicht angegriffen und liegen im Solvolysat unverändert vor. Allein durch ihre Größe, ein Oligoharnstoffaggregat mit 20 wiederkehrenden Einheiten hat eine Molmasse von ca. 3000, ein daraus gebildetes Aggregat kann bis zum Zehnfachen dieses Wertes aufweisen, bewirken die Oligoharnstoffe eine wesentliche Erhöhung der Viskosität. Für die Solvolyse bedeutet das, dass das Gemisch der Glykole und ihr Verhältnis zur eingesetzten Schaumstoffmenge sorgfältig auf die Erfordernisse der Anwender abgestimmt werden müssen, d. h. die Viskosität des Solvolysats etwa 6000 mPas (25 °C) nicht übersteigt und die Hydroxylzahl des Solvolysats möglichst nahe am Wert der eingesetzten A-Komponente (d. h. ca. 80 mg KOH/g) liegt. Beide Forderungen schließen sich mit dieser Prozessvariante aus, so dass die Solvolysate nur in kleinen Anteilen der ursprünglichen Formulierung zugesetzt werden können. Beispiele für Solvolyseprozesse und die damit erzielten Produktparameter enthält die Tabelle 1.

Größe/Nr.	296	297	299	175	177
PUR-BWS (%)	63,0	57,0	60,0	70,0	50,0
DPG (%)	28,5	30,0	20,0	21,2	27,0
DEG (%)	5,0	8,0	14,0	5,3	0
PPG 2000 (%)	0	2,0	0	0	0
Lupranol® 2043 (%)	0	0	0	0	20,0
DBA (%)	3,5	3,0	6,0	3,5	3,0
Temperatur (°C)	180-210	180-210	180-195	180-190	180-205
Reaktionszeit (min)	50	40	40	80	35
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	183,1	336,7	370,6	252,5	256,1
Viskosität (mPas 25°C)	34.000	7.700	3.190	63.000	5.080

Tabelle 1: Einfluss der Zusammensetzung des Solvolysegemisches auf die Eigenschaften von PUR-Blockweichschaumstoff-Solvolysaten
Es bedeuten: DEG = Diethylenglykol, PPG 2000 = Polypropylenglykol der Molmasse 2000 g/Mol, Lupranol® 2043 ein Blockweichschaum-Polyetheralkohol der BASF AG.

Nach dem an der Technischen Fachhochschule Wildau entwickelten grundsätzlichen Solvolyseverfahren ist es erforderlich, zur Herstellung verarbeitbarer Produkte ca. 33 Gew.-% kurzkettiger Glykole als Lösungsmittel einzusetzen, um den hohen Anteil an Harnstoffoligomeren in Lösung zu halten. Durch den Einsatz langkettiger Polyetheralkohole, hier demonstriert mit dem rein difunktionellen Polypropylenglykol und dem trifunktionellen Lupranol® 2043 (einem zur Herstellung der PUR-Blockweichschaumstoffe üblichen Ausgangsprodukt), lässt sich zwar die Menge an kurzkettigen Glykolen reduzieren, gleichzeitig ist aber auch eine Reduzierung der eingesetzten PUR-Blockweichschaumstoff-Menge erforderlich, um geeignete Eigenschaften der Solvolysate zu erhalten.

Die DBA-Menge im Reaktionsgemisch hat, wie aus den oben dargestellten Versuchen ersichtlich, keinen wesentlichen Einfluss auf die Löse- und Umsetzungsgeschwindigkeit der Polyurethane sowie auf die Eigenschaften des Solvolysats. Es kann davon ausgegangen werden, dass die die Viskosität des Solvolysats in hohem Maße beeinflussenden Oligoharnstoffe in ihrer Molekülgröße durch die Reaktionsbedingungen gegenüber dem Ausgangszustand nicht wesentlich verändert werden.

Die auf diesem Wege hergestellten Solvolysate können bis maximal 8 Gew.-% in originalen PUR-Blockweichschaumstoff-Formulierungen eingesetzt werden. Diese Menge liegt an der Grenze der Wirtschaftlichkeit. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass nach diesem Verfahren erhaltene Solvolysate ebenfalls zur Herstellung von Beschichtungsmitteln und Vergussmassen bei reduzierter Isocyanatmenge (Isocyanatindex unter 100) mit 70 bis 100 %, d. h. als Basispolyol, in der Formulierung eingesetzt werden können.

In einer Variante dieses Verfahrens wurde an Stelle der langkettigen Polyetheralkohole ein kurzkettiger, trifunktioneller Polyetheralkohol (Lupranol® 3300) eingesetzt. Ziel dieser Arbeiten war die Herstellung eines Solvolysats, das zum Einsatz in PUR-Hartschaumstoffen niedriger Rohdichte geeignet ist. Dieser Ansatz stellt eine weitere Variante zur Nutzung von PUR-Blockweichschaumstoff-Solvolysaten in anderen Anwendungsformen dar.

In der Tabelle 2 sind einige Beispiele für diese Solvolysevariante angegeben. Der wesentliche Reaktionsparameter

zur Einstellung der Zielparameter ist die Menge an Butan-1,4-diol; bereits kleine Veränderungen in dem verwendeten Verhältnis des BD14 zum eingesetzten PUR verändern die Viskosität des Gemisches nachhaltig, während die Menge an Lupranol® 3300 einen geringen Einfluss auf diesen Parameter hat.

Größe/Nr.	3551	3561	3571
PUR-BWS (%)	68,0	64,0	68,0
BD14 (%)	14,5	12,0	14,0
Lupranol® 3300 (%)	15,0	20,0	15,0
DBA (%)	2,5	4,0	3,0
Temperatur (°C)	170-180	175-185	170-185
Reaktionszeit (min)	50	50	60
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	271,5	239,4	269,2
Viskosität (mPas) (25°C)	11.200	26.970	6.360

Tabelle 2: Einfluss der Zusammensetzung des Solvolysegemisches auf die Eigenschaften von PUR-Blockweichschaumstoff-Solvolyraten (Variante B)

Das Solvolysat Nr. 3571 wurde mit Lupranat® M20S zu PUR-Hartschaumstoffen allein mit Wasser als Treibmittel verschäumt. Der daraus hergestellte PUR-Hartschaumstoff wies eine Rohdichte von 29 g/dm³ auf und war bis mindestens 90 °C dimensionsstabil (Abweichung in drei Raumrichtungen des Standardwürfels < 1 % der Länge).

Durch das an der Technischen Fachhochschule Wildau entwickelte Solvolyseverfahren mit einem Gemisch von Glykolen und einem sekundären aliphatischen Amin können durch alleinige Änderung der Zusammensetzung des Glykolgemisches sowohl Solvolysate für den Einsatz in PUR-Weichschaumstoffen, in Beschichtungen, in Vergussmassen als auch in PUR-Hartschaumstoffen hergestellt werden, wobei im letzteren Falle die Polyolkomponenten für die PUR-Hartschaumstoffe zu 100 % aus dem Solvolysat bzw. zu 68 % aus dem als Rohstoff verwendeten PUR-Blockweichschaumstoff bestehen.

3.2 PUR-Blockweichschaumstoff mit Vernetzer

Als PUR-Blockweichschaumstoff wurde ein Produkt aus Russland eingesetzt. Die Rohdichte des Schaumstoffs betrug 28 g/dm³ nach eigener Messung. Die Formulierung besteht im Wesentlichen aus

- Polyethertriol (Hydroxylzahl 56 mg KOH/g)
- Vernetzer
- Zinndioctoat
- DABCO
- Zellstabilisator
- Wasser
- Toluylendiisocyanat (80 : 20 Isomerengemisch)

Die Blocklänge der Oligoharnstoffe wurde mit einem Mittelwert von 7 berechnet, d. h. bei einer üblichen statistischen Verteilung der Blocklängen kann mit Oligoharnstoffen der sich wiederholenden Struktureinheit von 1 bis ca. 20 gerechnet werden. Bedingt durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen in und zwischen den Harnstoffgruppen lagern sich Oligoharnstoffe zu größeren Einheiten (Segmenten) zusammen und bilden Strukturen im Bereich von einigen Nanometern. Diese Oligoharnstoffsegmente sind dann in allen gängigen Lösungsmitteln, d. h. auch allen Glykolen oder Polyetheralkoholen, nur

noch sehr schwer oder gar nicht löslich. Das erfordert die sorgfältige Einstellung des Verhältnisses von Schaumstoff zu Solvolysegemisch und der Oberflächenspannung dieses Gemisches. Ein weiteres Problem könnte der verwendete Vernetzer (ein tetrafunktionaler, kurzkettiger Aminpolyether) darstellen. Räumlich begrenzte hochvernetzte Bereiche werden wesentlich schlechter durch Reagenzien angegriffen als weitmaschig vernetzte Bereiche. In der folgenden Tabelle 3 sind einige Zusammensetzungen und die Eigenschaften der als Ergebnis erhaltenen Solvolysate beschrieben.

Größe/Nr.	195	196	1040	127	197
PUR-BWS (%)	60,0	55,0	50,0	60,0	65,0
DPG (%)	29,75	34,85	47,0	35	26,0
DEG (%)	5,25	6,15	0	0	4,6
PPG 2000 (%)	0	0	0	0	0
DBA (%)	5,0	4,0	3,0	5,0	4,4
Reaktionstemperatur (°C)	200-210	200-210	180	200	220
Reaktionszeit (min)	65	100	70	90	65
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	329,7	373,9	420,2	372,0	284,6
Viskosität (mPas) (25°C)	9.780	3.470	12.200	9.480	4.555

Tabelle 3: Einfluss der Zusammensetzung des Solvolysegemisches auf die Eigenschaften von PUR-Blockweichschaumstoff-Solvolyraten

Bedingt durch den Einsatz des Vernetzers und wahrscheinlich einer größeren Menge an Wasser in der Formulierung als mitgeteilt, ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und eine Verlängerung der Reaktionsdauer erforderlich. Die Solvolysate können im Wesentlichen nur in PUR-Hartschaumstoffen als Polyolkomponente eingesetzt werden. Einzig das Solvolysat mit der Nr. 197 ist in ähnlichen Mengen wie bei den Solvolysaten mit PUR-Blockweichschaumstoffen ohne Vernetzer in PUR-Weichschaumstoff- oder Beschichtungs-Formulierungen einsetzbar.

3.3 PUR-Blockweichschaumstoff mit festen Additiven

Es wurden zwei PUR-Blockweichschaumstoff-Typen mit verschiedenen festen Additiven der Solvolyse unterworfen: ein Typ hatte Kreide (Japan) als Füllstoff, der zweite Typ hatte ca. 8 Gew.-% Stärke (Iran) als Füllstoff. Beide Füllstoffe dienen der Verbesserung des Griffs und des Sitzkomforts vor allem in südlichen Ländern. Die so charakterisierten Typen wurden nach dem Standardverfahren der Solvolyse bei unterschiedlichen Bedingungen und Solvolysatzusammensetzungen unterworfen. In der folgenden Tabelle 4 sind einige der Solvolyseversuche beschrieben und die charakteristischen Daten bei der Solvolyse mit verschiedenen Solvolysegemisch-Zusammensetzungen bzw. Reaktionsbedingungen zusammengestellt.

Bei Kreide als Füllstoff im PUR-Blockweichschaumstoff entsteht grundsätzlich ein zweiphasiges Solvolysat mit der Kreide als Bodensatz bereits nach kurzfristigem Stehen. Zur Verarbeitung ist demzufolge immer ein Aufrühren oder ständiges Bewegen erforderlich. Darüber hinaus wird der weitere Einsatz der Solvolysate in PUR-Systemen durch die hohen Hydroxylzahlen erschwert.

Ein Filtrieren zur Abtrennung der Kreide verteuert den gesamten Prozess ohne wesentliche Verbesserung, die hohen Hydroxylzahlen lassen nur eine Verarbeitung der Solvolysate in PUR-Hartschaumstoff-Systemen zu.

Größe/Nr.	242	243	246	249	250
PUR-BWS (%)	57,0	57,0	55,5	55,9	57,0
DPG (%)	30,0	30,0	29,1	29,3	30,0
DEG (%)	2,0	8,0	8,5	8,8	9,0
PPG 2000 (%)	8,0	2,0	3,9	3,0	1,0
DBA (%)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Reaktionstemperatur (°C)	160-170	160-170	160-170	180	180
Reaktionszeit (min)	50	45	40	40	45
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	457,1	451,0	420,2	434,5	433,4
Viskosität (mPas) (25°C)	8.300	6.750	12.200	6.800	11.300

Tabelle 4: Solvolyse von kreidehaltigen PUR-Blockweichschaumstoffen

Bei PUR-Blockweichschaumstoffen mit Stärke als Füllstoff treten ähnliche Probleme auf, die jedoch andere Effekte zeitigen. Stärke ist thermisch nicht wesentlich belastbar und neigt bei Temperaturen oberhalb 100 °C zur Verfärbung und zum thermischen Abbau. Dazu kommt, dass sich Stärke in den Solvolysaten nicht löst und demzufolge als eine getrennte Phase vorliegt, die außer der dunklen Farbe starke Klebeigenschaften aufweist. Während der Solvolyse scheiden sich die Stärke bzw. ihre Abbauprodukte an der Reaktorwandung ab und müssen nach Ablassen des Solvolysats manuell entfernt werden. Weiterhin ist bei der Bestimmung der Formulierung zur Solvolyse zu beachten, dass die ca. 8 Gew.-% Stärke in der Gesamtbilanz nicht mehr erscheinen und dadurch wiederum hohe Hydroxylzahlen erhalten werden. In der Tabelle 5 sind einige Beispiele von Solvolysen mit stärkehaltigen PUR-Blockweichschaumstoffen dargestellt.

Größe/Nr.	305	306	307	308	3081
PUR-BWS (%)	55,0	55,0	58,0	80,0	56,0
DPG (%)	27,5	37,0	30,0	11,3	8,0
DEG (%)	15,0	0	8,0	6,2	4,3
PPG 2000 (%)	0	0	1,0	0	30,0
DBA (%)	2,5	8,0	3,0	2,5	1,7
Reaktionstemperatur (°C)	180-190	180-190	180-200	180-195	220
Reaktionszeit (min)	55	55	45	55	55
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	431,0	403,9	357,2	237,5	193,0
Viskosität (mPas) (25°C)	2.290	2.020	8.270	23.500	6.480

Tabelle 5: Solvolyse von stärkehaltigen PUR-Blockweichschaumstoffen

Nach Abtrennung der Stärkereste werden braune, homogene Produkte erhalten. Diese sind für den Einsatz in PUR-Blockweichschaumstoffen oder anderen elastischen PUR nur geeignet, wenn bereits während des Solvolyseprozesses ein langkettiger Polyether (hier am Beispiel des Polypropylenglykols 2000, jedoch analog verwendbar Lupranol® 2095) zugesetzt und dadurch die Hydroxylzahl deutlich gesenkt wird (Solvolysat 3081).

Da die Abtrennung der Stärke jedoch beträchtliche Probleme im technischen Betrieb bereitet, erscheint nach den bisherigen Ergebnissen dieser Verwertungsweg als nicht geeignet, da der technische (und damit auch ökonomische) Aufwand zur Beherrschung des Problems unverhältnismäßig groß ist.

3.4 Viskoelastischer PUR-Blockweichschaumstoff

Viskoelastische PUR-Blockweichschaumstoffe wurden von zwei Firmen aus den USA erhalten und mittels mehrerer Solvolysevarianten untersucht. Da dieser Typ von PUR-Schaumstoffen einen hohen Prozentsatz an Ethylenoxid im Polyether enthält, verändert sich auch die Oberflächenspannung des Solvolysates mit zunehmender Schaumstoffmenge in einer anderen Weise als bei den bisher beschriebenen Schaumstofftypen. Es ist weiterhin zu beachten, dass in der Formulierung die Wassermenge kleiner ist und daher kleinere Harnstoffoligomere gebildet werden als in den typischen PUR-Blockweichschaumstoffen.

Nach der Variante A der Solvolyse wurde der bisherige Weg mit DPG als Solvolysereagens und einem zusätzlichen Anteil an Polypropylenglykol 2000 untersucht. Der Zusatz des langkettigen Polyetheralkohols erschien notwendig, um einerseits die Menge an kurzkettigen Glykolen zu minimieren und andererseits die gewünschte Hydroxylzahl einzustellen. Mit dieser Verfahrensvariante wurden die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse erzielt.

Größe/Nr.	303	3031	324	3242	3298
PUR-BWS (%)	57,5	65,5	82,0	41,0	42,0
DPG (%)	8,0	8,5	10,0	5,0	5,0
DEG (%)	0	0	0	0	0
PPG 2000 (%)	30,0	20,0	0	50,0	0
Lupranol® 2043	0	0	0	0	49,0
DBA (%)	4,5	6,0	8,0	4,0	4,0
Reaktionstemperatur (°C)	180-190	180-190	180-200	170-205	170
Reaktionszeit (min)	45	55	50	60	60
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	219,6	403,9	140,8	71,3	97,4
Viskosität (mPas) (25°C)	1.430	2.020	79.000	4.500	6.580

Tabelle 6: Solvolyse von viskoelastischen PUR-Blockweichschaumstoffen (Variante A)

Bei Verwendung vergleichsweise kleiner Mengen kurzkettiger Glykole zur Solvolyse der PUR-Blockweichschaumstoffe ist die Zugabe von bis zu 50 % eines Standard-Polyetheralkohols erforderlich, um die Zielviskosität zu erreichen. Dadurch wird die einsetzbare Menge an viskoelastischem PUR-Blockweichschaumstoff auf etwa 40 Gew.-% reduziert. Andererseits ist es möglich, mit dieser Verfahrensvariante Hydroxylzahlen sehr nahe am Zielbereich zu erhalten. Es ist also in jedem Falle unter ökonomischen Gesichtspunkten abzuwägen, ob mit dieser Verfahrensvariante der gewünschte Effekt erzielt werden kann.

Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften von PUR-Blockweichschaumstoffen, die unter Verwendung der Solvolysate hergestellt werden, wurde versucht, das an sich unerwünschte DPG durch ein Glykol zu ersetzen, das einen positiven Einfluss auf die Block- und Segmentstruktur der Polymeren hat. Ein solches Glykol ist z. B. Butan-1,4-diol

(BD-14), das hinsichtlich der Kosten gegenwärtig (Stand 03/2005) nur unwesentlich über den Rohstoffkosten für DPG liegt, aber in geringerer Menge eingesetzt werden kann. In der folgenden Tabelle 7 sind einige Solvolyseergebnisse mit BD14 als Solvolysmittel zusammengestellt (Variante B).

Größe/Nr.	313	3131	3132	316	318
PUR-BWS (%)	82,0	57,5	65,5	70,0	78,0
BD14 (%)	10,0	7,5	8,0	22,0	14,0
Lupranol® 2082	0	30,0	20,0	0	0
DBA (%)	8,0	5,0	6,5	8,0	8,0
Reaktionstemperatur (°C)	200	200	200	170-200	170-190
Reaktionszeit (min)	40	60	60	35	40
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	171,2	167,7	175,1	349,5	230,7
Viskosität (mPas) (25°C)	15.200	3.570	6.270	2.680	13.180

Tabelle 7: Solvolyse von viskoelastischen PUR-Blockweichschäumen (Variante B)

Mit BD14 als Solvolysereagens kann einerseits die Menge an PUR-Blockweichschäumen im Solvolysgemisch erhöht werden, andererseits sind aber keine Hydroxylzahlen im Zielbereich möglich, auch wenn langkettige Polyetheralkohole bis zu 30 Gew.-% zugesetzt werden. Die Eigenschaftsveränderungen bei den PUR-Blockweichschäumen liegen im Wesentlichen in einer höheren Härte (Eindruckhärte), was durch das BD14 hervorgerufen wird. Dadurch werden die in den Formulierungen einsetzbaren Mengen an Solvolysat deutlich reduziert. Nach gegenwärtigem Untersuchungsstand sind Zusätze bis maximal 12 Gew.-% in der Formulierung möglich.

Eine weitere Variante besteht darin, aus den viskoelastischen PUR-Blockweichschäumen ein Solvolysat herzustellen, das zur Formulierung von PUR- PUR-Hartschaumstoff-Systemen geeignet ist. Bei dieser Variante C der Solvolyse wird auf die Ergebnisse mit BD14 und mit den als Verdünnungsreagenzien eingesetzten Lupranolen® zurückgegriffen. Einige Beispiele sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Größe/Nr.	3361	3371	3351
PUR-BWS (%)	65,0	68,0	67,5
BD14 (%)	13,0	14,5	14,5
Lupranol® 3300	20,0	15,0	14,0
DBA (%)	4,0	2,5	4,0
Reaktionstemperatur (°C)	175-200	170-200	170-180
Reaktionszeit (min)	50	60	55
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	240,5	270,1	275,1
Viskosität (mPas) (25°C)	25.000	6.080	10.090

Tabelle 8: Solvolyse von viskoelastischen PUR-Blockweichschäumen (Variante C)

Die mit den viskoelastischen PUR-Blockweichschäumen und Lupranol® 3300 als reaktivem Verdüner erhaltenen Solvolysate verhalten sich analog zu denen aus Standard-PUR-Blockweichschäumen hinsichtlich der Solvolyse (Bedingungen, Ergebnisse) und hinsichtlich der Formulierbarkeit zu PUR-Hartschaumstoffen. Erste Ergebnisse zeigen, dass eine thermische Beständigkeit von mindestens 120 °C (Dimensionsstabilität) bei Verwendung von 100 % Solvolysat in einer Formulierung mit Lupranat® M20S als Polyisocyanat und Wasser als Treibmittel bei einer Dichte

von 30 g/dm³ erreichbar ist. Auch in dieser Hinsicht unterscheiden sich die Solvolysate nach dieser Variante nicht von denen aus Standard-PUR-Blockweichschäumen. Damit ist mit zwei unterschiedlichen PUR-Blockweichschäumstoff-Typen nachgewiesen, dass diese zu qualitativ guten PUR-Hartschaumstoffen zu verarbeiten sind.

3.5 PUR-Blockweichschäumstoff auf Basis Polymerpolyol

In zunehmendem Maße werden zur Herstellung der PUR-Blockweichschäume sog. Polymerpolyole verwendet. Dabei handelt es sich um die üblicherweise verwendeten Polyetheralkohole, in denen zwischen 10 und 45 Gew.-% Styrol und ggf. Acrylnitril radikalisch polymerisiert werden, so dass eine Dispersion der Feststoffe (SAN) im Polyetheralkohol entsteht. Der Polymeranteil wird durch die Solvolyse chemisch nicht verändert, jedoch wird durch die angewandten höheren Temperaturen die Teilchengröße beeinflusst. Eine weitere Einflussgröße auf die Teilchendurchmesser ist die Oberflächenspannung des Reaktionsgemisches. Diese wird nun im Wesentlichen durch den dem PUR-Blockweichschäumstoff zugrunde liegenden Polyetheralkohol und durch die Glykole im Solvolysgemisch bestimmt. Somit sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der PUR-Blockweichschäume diese beiden Verfahrensparameter auf die eingesetzten PUR einzustellen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden im wesentlichen PUR-Blockweichschäume auf der Basis von Polymerpolyolen aus den USA eingesetzt. Da Polymerpolyole mit 20, 30 und 40 Gew.-% üblich sind und diese z. T. mit Polyetheralkoholen abgemischt werden, enthalten die PUR-Blockweichschäume unterschiedliche Mengen der Polymeren. Demzufolge wurden verschiedene Varianten zur Solvolyse dieser Produkte entwickelt:

- Solvolyse mit fortgesetzter Dispergierung des Polymeranteils,
- Solvolyse mit Vergrößerung der Teilchen durch Agglomeration,
- Solvolyse zur Gewinnung großer, filtrierbarer Teilchen.

In der ersten Variante wurde versucht, durch Einstellung der Solvolysebedingungen den Polymeranteil in einer solchen Form zu erhalten, dass er bei der Anwendung problemlos aufgerührt und das Polymere dann wieder in das neue PUR eingearbeitet werden kann. Bei dieser Variante wurden die in der Tabelle 9 zusammengestellten Zusammensetzungen des Solvolysats verwendet und dabei die darin beschriebenen Eigenschaften erzielt.

Größe/Nr.	113	114	115	124	130
PUR-BWS (%)	67,5	57,7	65,0	71,0	75,0
DPG (%)	31,0	40,9	33,5	27,4	23,3
DBA (%)	1,5	1,4	1,5	1,6	1,7
Reaktionstemperatur (°C)	200	200-220	200-220	200-220	200-220
Reaktionszeit (min)	85	85	95	100	105
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	275,1	341,5	290,5	278,0	213,4
Viskosität (mPas) (25°C)	32.270	5.910	16.870	32.400	27.000
Phasen (Anzahl)	2	1	1	1	1

Tabelle 9: Solvolyse von PUR-Blockweichschäumen auf Basis Polymerpolyolen (Variante A)

Mit steigendem Anteil an PUR-Blockweichschaumstoffen und damit steigender Viskosität konnte eine Mehrphasigkeit verhindert werden; jedoch sind die Solvolysate mit Viskositäten oberhalb 6000 mPas nicht mehr für die Verarbeitung geeignet (Solvolysat Nr. 114 wäre als einziges dafür geeignet). Bei einer geeigneten Verarbeitungsviskosität ist jedoch die Hydroxylzahl viel zu hoch, so dass diese Art von Solvolysat für den Einsatz als Verschnitt in PUR-Blockweichschaumstoff-Systemen nicht geeignet ist.

Zur weiteren Anpassung der Solvolysate an die Verarbeitungsbedingungen wurde versucht, mit Glykolgemischen, wobei ein Teil wiederum ein langkettiger Polyetheralkohol ist, geeignete Viskositäten bei brauchbaren Hydroxylzahlen einzustellen. In der folgenden Tabelle 10 sind einige Ergebnisse in dieser Hinsicht dargestellt.

Größe/Nr.	292	2981	2982	2983	3031
PUR-BWS (%)	41,0	41,0	41,0	41,0	41,0
DPG (%)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Lupranol® 2082 (%)	0	0	0	50,0	50,0
Lupranol® 2095 (%)	0	50,0	0	0	0
Lupranol® 2043 (%)	0	0	50,0	0	0
PPG 2000 (%)	50,0	0	0	0	0
DBA (%)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Reaktionstemperatur (°C)	200-220	170-220	170-220	180-220	170
Reaktionszeit (min)	50	100	105	100	110
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	71,3	103,8	97,5	107,9	95,7
Viskosität (mPas) (25°C)	4.240	8.850	6.580	5.320	4.200
Phasen (Anzahl)	1	1	1	1	1

Tabelle 10: Solvolyse von PUR-Blockweichschaumstoffen auf Basis Polymerpolyolen (Variante B)

Durch die Reduzierung der eingesetzten Menge an PUR-Blockweichschaumstoff und den Zusatz von 50 % verschiedener typischer Polyetheralkohole zur Herstellung von PUR-Blockweichschaumstoffen lassen sich die Forderungen nach Viskosität und Hydroxylzahl erfüllen.

Die Stabilität der Dispersion und die Größe der dispergierten Teilchen sind in hohem Maße von der angewandten Reaktionstemperatur abhängig. Es hat sich gezeigt, dass die Stabilität der Dispersion mit sinkender Temperatur zunimmt. Ein Optimum zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität der Dispersion wurde bei 170 °C gefunden.

Um die dispergierten Polymerteilchen in eine filtrierbare Form zu bringen, ist die Einstellung der Oberflächenspannung mit anderen Polyetheralkoholen erforderlich. Bei den Untersuchungen, die in der Tabelle 11 dokumentiert sind, zeigte sich, dass auch bei Verwendung von DPG als wesentlichem Solvolysereagens zusätzlich Lupranol® 3300 verwendet werden sollte, um leicht abtrennbare Polymerteilchen zu erzeugen.

Größe/Nr.	131	2981
PUR-BWS (%)	57,7	57,7
DPG (%)	38,9	36,8
Lupranol® 3300 (%)	2,0	4,2
DBA (%)	1,4	1,3
Reaktionstemperatur (°C)	200	200
Reaktionszeit (min)	105	110
Hydroxylzahl (mg KOH/g)	348,2	346,8
Viskosität (mPas) (25°C)	6.200	7.600

Tabelle 11: Solvolyse von PUR-Blockweichschaumstoffen auf Basis Polymerpolyolen (Variante C)

Die Solvolysate wurden grundsätzlich über ein Metallfilter filtriert, wobei die ehemals im PUR-Blockweichschaumstoff dispergierten Polymere quantitativ zurückgehalten wurden und das Filtrat ein klares Polyol darstellte. Auf Grund der hohen Hydroxylzahl lässt sich dieses Solvolysat ausschließlich in PUR-Hartschaumstoff-Systemen und als Minor Komponente in Vergussmassen einsetzen. Ein Verschnitt von PUR-Blockweichschaumstoff-Formulierungen ist nur in so kleinen Mengen möglich (maximal 5 %), dass es ökonomisch nicht sinnvoll ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

Das grundlegende Verfahren zur Solvolyse von Polyurethanen mittels eines Gemisches aus einem oder mehreren Glykolen und mindestens einem sekundären aliphatischen Amin nach [1] kann erfolgreich auf PUR-Blockweichschaumstoffe angewendet werden. Durch die Auswahl der Solvolysereagenzien und der Reaktionsbedingungen können aus den PUR-Blockweichschaumstoffen Solvolysate für unterschiedliche Einsatzzwecke erhalten werden, wobei die Art des verwendeten PUR die Möglichkeiten der Solvolyse in hohem Maße mitbestimmt.

Die einfachste Form der Solvolyse ist bei PUR-Blockweichschaumstoffen ohne jeden Zusatz auf der Basis der Standard-Polyethertrirole möglich. In diesen Fällen können bei geeigneter Wahl der Glykole einschließlich langkettiger Polyetheralkohole Solvolysate erhalten werden, die zumindest in Mengen bis zu 12 Gew.-% in PUR-Blockweichschaumstoff-Systemen eingesetzt werden können.

Bei Auswahl anderer Glykole und Polyetheralkohole lassen sich aus den PUR-Blockweichschaumstoffen Solvolysate herstellen, aus denen qualitativ hochwertige PUR-Hartschaumstoffe auch im niedrigen Dichtebereich hergestellt werden können. Weiterhin wurden auf der Basis der Solvolysate Formulierungen für Beschichtungen und Verußmassen entwickelt, die in ihrem Eigenschaftsspektrum solchen aus Primärrohstoffen entsprechen [6]. Die Arbeiten zur Formulierung von Beschichtungen für neue Anwendungsgebiete und einem hohen Eigenschaftsniveau werden in einem InnoRegio-Teilprojekt weitergeführt.

Probleme bei der Solvolyse bereiten alle Arten von Füllstoffen. Während anorganische Füllstoffe wie Kreide oder polymere Additive wie die Polymeren aus den Polymerpolyolen im ungünstigsten Fall verfahrens- und verarbeitungstechnische Probleme bereiten können, stören organische Füllstoffe wie Stärke oder Cellulose in hohem Maße durch ihren thermischen Abbau während der Solvolyse.

Einfach stellt sich die Solvolyse der viskoelastischen PUR-Blockweichschaumstoffe dar. Die Solvolysate weisen auch bei geringen Mengen an Glykolen im Solvolysegemisch Eigenschaften auf, die eine Verarbeitung in PUR-Blockweichschaumstoffen gestatten, obwohl sicherlich nicht in den viskoelastischen Schaumstoffen auf Grund der sehr engen Toleranzen der Formulierungen. Die Solvolyse kann in 0,1- bis 5t-Reaktoren diskontinuierlich und in Doppelwellen-Mischerknetern kontinuierlich [2] durchgeführt werden.

Mit der Formulierung nach Nr. 196 (Tabelle 3) wurde im kontinuierlichen Modellreaktor der Solvolyseprozeß über zwei Stunden durchgeführt. Die im Verlauf der Umsetzung nach jeweils 10 Minuten genommenen Proben zeigen, dass nach einer Einlaufkurve von 20 Minuten sowohl die Viskosität als auch die Hydroxylzahlen im Rahmen der Toleranz von $\pm 1,5\%$ konstant sind. Damit wurde nachgewiesen, dass mit diesem Solvolyseverfahren sowohl im diskontinuierlichen als auch im kontinuierlichen Verfahren im 100 kg-Maßstab das im Labor erzielte Ergebnis reproduzierbar übertragen werden kann.

5. Danksagung

Die Verfasser danken Frau B. Werner für die Durchführung vieler Versuche und Analysen. Der BASF AG bzw. der Elastogran AG sei für die Bereitstellung der Polyetheralkohole, des Polyisocyanats sowie vieler Ausgangsstoffe gedankt. V.S. dankt der H&S Anlagentechnik für die Möglichkeit, im Rahmen eines Doktorandenstipendiums Arbeiten zur Solvolyse von Polyurethanen an der Technischen Fachhochschule Wildau durchführen zu können.

6. Literatur

- [1] G. Behrendt, M. Pohl, Verfahren zur Herstellung von Polyolen und diese Polyole, DE PS 198 17 536 vom 19. 4. 1998, analog EP 1086169, USP 6,683,119 (27.01.2004)
- [2] R. Langenstraßen, G. Behrendt, R. Diener, B. Gebert, H.-D. Hunger, T. Isenschmid, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Recyclingpolyolen aus Polyurethanen, DE-OS 103 13 150 (22.03.2003/30.09.2004)
- [3] W. Raßhofer, Das Recycling von Polyurethanen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1995
- [4] B. Riedel, H. Mertel, E. Meusel, E. Taeger, Verfahren zur Verwertung von Polyamidabfällen, DE-OS 42 14 070 (29.4.1992/4.11.1993); DE-OS 42 38 178 (12.11.1992/19.5.1994)
- [5] G. Behrendt, M. Pohl, P. Wagner, H. Huth, K.-H. Schmidt, Drei neue Synthesewege zur Herstellung von Polyolen für Polyurethane, Wiss. Beitr. Techn. Fachhochschule Wildau 1/2000, S. 73-78
- [6] K.-H. Schmidt, H. Koch, M. Pohl, H. Huth, S. Ivanyi, O. Stürmer, G. Behrendt, Entwicklung von Polyurethan-Beschichtungssystemen auf der Basis von Recyclat-Polyolen aus Polyurethan-Weichschaumstoffen, Wiss. Beitr. Techn. Fachhochschule Wildau 1/2001, S. 28

Autoren

Prof. Dr. Gerhard Behrendt

Technische Fachhochschule Wildau
Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen
Tel. +49 3375 508-591
behrendt@vt.tfh-wildau.de

Dipl.-Ing. Valentin Stoychev

Technische Fachhochschule Wildau
Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen

Dipl.-Ing. Dieter Lehmann

Technische Fachhochschule Wildau
Fachbereich Ingenieurwesen/Wirtschaftsingenieurwesen
Tel. +49 3375 508-384
dlehmann@igw.tfh-wildau.de