

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87113233.8**

51 Int. Cl.4: **C11D 7/50**

22 Anmeldetag: **10.09.87**

30 Priorität: **24.04.87 DE 3713702**

71 Anmelder: **Firma Carl Freudenberg**  
**Höhnerweg 4**  
**D-6940 Weinheim/Bergstrasse(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.10.88 Patentblatt 88/43**

72 Erfinder: **Hausdorf, Jörg**  
**Bahnhofstrasse 6**  
**D-6942 Mörlenbach(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

Erfinder: **Kändler, Joachim, Dr.**  
**Am Michelsgrund 12**  
**D-6940 Weinheim(DE)**

Erfinder: **Siekermann, Volker, Dr.**  
**Erich-Kästner-Strasse 1**  
**D-6194 Fürth(DE)**

74 Vertreter: **Weissenfeld-Richters, Helga, Dr.**  
**Höhnerweg 2**  
**D-6940 Weinheim/Bergstrasse(DE)**

54 **Mittel zum Reinigen von Verarbeitungsanlagen für reaktive isocyanathaltige Mehrkomponentengemische.**

57 Ein Mittel zum Reinigen von Verarbeitungsanlagen für reaktive isocyanathaltige Mehrkomponentengemische besteht aus 50 bis 75 Gewichtsprozent eines Weichmachers aus der Gruppe der kürzer-bis mittelkettigen Phthalsäureester oder Alkylsulfonsäureester von Phenolen sowie aus 50 bis 25 Gewichtsprozent Mineralölfractionen aus aliphatischen, naphthenischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen des Bereiches C<sub>8</sub> bis C<sub>17</sub>.

**EP 0 287 705 A2**

## Mittel zum Reinigen von Verarbeitungsanlagen für reaktive isocyanathaltige Mehrkomponentengemische

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Reinigen von Verarbeitungsanlagen für reaktive isocyanathaltige Mehrkomponentengemische.

Bei der Herstellung von schnell erhärtenden Kunststoffen und Kunststoffschäumen auf Basis Polyurethan und Polyisocyanurat werden Verarbeitungsanlagen verwendet, bei denen die zur Herstellung des Endproduktes benötigten reaktiven, isocyanathaltigen Gemische den Formen über Mischköpfe zugeführt werden. Diese Mischköpfe, die mit Rührwerken ausgestattet sein können, neigen zum Verstopfen und müssen deshalb periodisch, meist nach jedem Schuß, mit geeigneten Spülmitteln durchgängig gehalten werden. Auch die den Mischköpfen vorgeschalteten Vorratsbehälter, Ventile und Leitungen sind von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Spülmittels zu reinigen.

Die Reinigung geschieht bisher meist mit Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, in denen die zu entfernenden Substanzen gut löslich sind. Dies sind normalerweise Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorethen oder carboxylgruppenhaltige, leicht flüchtige Lösungsmittel wie Aceton, Methyläthylketon, Ethylacetat, Pentylacetat oder Gemische daraus. Solche Mittel sind in DE-OS 34 44 293 beschrieben.

Der Nachteil dieser Mittel liegt darin, daß sie entweder gesundheits- und umweltschädlich sind und wegen ihres Halogengehaltes kostenaufwendig entsorgt werden müssen, oder daß sie leicht flüchtig und leicht entflammbar sind, weshalb besondere, aufwendige Einrichtungen zum Explosionsschutz vorgesehen werden müssen. So besitzen Äthylacetat und Methyläthylketon Flammpunkte von  $-4^{\circ}\text{C}$  und Aceton von unter  $-20^{\circ}\text{C}$ , n-Butylacetat einen Flammpunkt von  $25^{\circ}\text{C}$ .

Die chlorierten Kohlenwasserstoffe sind Leber- und Nervengifte, z.T. kanzerogen, und unterliegen deshalb besonderen gesetzlichen Bestimmungen bezüglich Gebrauch und Kennzeichnung. Ferner sind diese Stoffe im Boden schwer abbaubar.

Unter diesem Aspekt wurde bereits in DE-OS 35 17 170 ein Reinigungsmittel vorgeschlagen, welches nicht-aromatische, hochsiedende Kohlenwasserstoffe und alkylierte aromatische Verbindungen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthält. Solche Zusammensetzungen besitzen auch ausreichend hohe Flammpunkte; für den Einsatz in Verarbeitungsanlagen für reaktive, isocyanathaltige Mehrkomponentensysteme haben sie sich jedoch als unwirksam erwiesen.

Ferner wurde in DE-PS 26 05 984 eine wäßrige Emulsion eines mehrwertigen Alkohols mit einem

Öl-in-Wasser-Emulgator vorgeschlagen. Dieses Mittel hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß, wenn auch nur geringste Mengen davon in den Verarbeitungsanlagen zurückbleiben - was sich nur selten verhindern läßt -, chemische Wechselwirkungen mit der Isocyanatkomponente auftreten und es zu Rückstandsbildungen und damit zu Störungen in der Apparatur kommt. Ferner ist dieses Mittel nur anwendbar bei niedrigviskosen, gut dispergierbaren Verunreinigungen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Reinigungsmittel gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruches anzugeben, welches bei guter Reinigungswirkung nur schwer entflammbar, nicht kanzerogen und in bezug auf Arbeitssicherheit und Entsorgung ohne hohe Sicherheitsmaßnahmen eingesetzt werden kann. Das Mittel soll die reaktiven Komponenten, die sogenannten Addukte, wie auch die Produkte der beginnenden Reaktion, die noch nicht hoch vernetzt sind, vollständig ablösen bzw. dispergieren, ohne daß erhöhte Scherkräfte anzuwenden sind. Lösungsmittelrückstände in den Anlagen müssen sicher vermieden werden.

Die Lösung der genannten Aufgabe besteht in einem Reinigungsmittel mit der Zusammensetzung, wie sie im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegeben ist. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Varianten.

Der Weichmacheranteil des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels ist bisher nur aus der PVC-Verarbeitung und in der Lackherstellung bekannt. Geeignete Weichmacher sind Ester der Phthalsäure mit kürzer-bis mittelkettigen ( $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{13}$ ) aliphatischen Alkoholen, besonders Diethyl- oder Dioctylphthalat, oder es sind kürzer-bis mittelkettige Alkylsulfonsäureester von Phenolen. Letztere sind als fertige Handelsprodukte erhältlich.

Geeignete Mineralölprodukte sind Mineralölfractionen mit Kohlenstoffzahlen von 8 bis 17 aus aliphatischen, naphthenischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen daraus. Der Siedebereich der Fractionen muß zwischen  $120^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  liegen. Aus Gründen der unbedenklichen Verarbeitung ist es vorteilhaft, Fractionen mit Siedebereichen über  $180^{\circ}\text{C}$  bei Flammpunkten über  $55^{\circ}\text{C}$  einzusetzen. Bewährt haben sich hierbei Petroleum und/oder Testbenzin.

Besonders vorteilhaft, auch in toxikologischer Hinsicht, sind aromatenfreie Mineralölfractionen, deren Siedebereich zwischen  $230$  und  $260^{\circ}\text{C}$  und deren Flammpunkt über  $100^{\circ}\text{C}$  liegt.

Wesentlich ist, daß die Mischungsverhältnisse dieser Fractionen völlig unkritisch sind, also auf die

Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels keine qualitativen Einflüsse haben. Solche Gemische von Kohlenwasserstofffraktionen sind ebenfalls unter verschiedenen Bezeichnungen im Handel erhältlich.

Die Flammpunkte der Weichmacher liegen oberhalb 150°C; diese sind daher ebenfalls unproblematisch verwendbar.

Die Beseitigung verbrauchter Reste des Reinigungsmittels ist leicht und gefahrlos möglich. Falls sie in das Betriebsabwasser gelangen, können sie aus diesem mittels eines -in der Regel vorhandenen - Leichtflüssigkeits-Abscheiders abgetrennt werden. Reste noch reaktiver Isocyanat-Komponenten können durch entsprechenden Wasser-, Ammoniak-und/oder Alkoholzusatz danach in unschädliche, ausreagierte Produkte umgewandelt werden.

Die erfindungsgemäße Rezeptur des Lösungsmittels war nicht naheliegend, da beide Komponenten für sich allein nicht die geforderte Reinigungswirkung zeigen. Ihr Mischungsverhältnis ist innerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen durch einfache Vorversuche für die jeweils zu entfernenden Rückstände optimierbar. Typische Inhaltsstoffe dieser Rückstände sind z. B.: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, auch in modifizierter Form; Toluylendiisocyanat; die in der Polyurethanchemie üblichen linearen und verzweigten Polyether und Polyester, wie z. B. von Naphthylen-1,5-Diisocyanat mit einem linearen Polyester aus Adipinsäure und Ethylenglycol.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Spülmittels geschieht in bekannter Weise dadurch, daß es anstelle der Reaktionskomponenten die Verarbeitungsanlage durchläuft, gegebenenfalls unterstützt durch Pumpen. Anschließend kann beschleunigt mit einem Luftstrom von 6 bar Überdruck getrocknet bzw. das Reinigungsmittel abgeblasen werden.

Zusammensetzung, Anwendung und Vorteile des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels werden durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Eine Mischung aus 61 Gewichtsprozent Dibutylphthalat und 39 Gewichtsprozent Testbenzin (Siedebereich 180 bis 210°C) wird zur Reinigung einer Gießmaschine mit Mischkammer und Rührwerk verwendet, in welcher Polyurethanschäumteile aus einem verzweigten Polyether auf Basis Polyethylen/Propylenglycol, modifiziertem Diphenylmethandiisocyanat und mit üblichen Zusatzmitteln hergestellt werden. Nach dem Misch- und Ausstoßvorgang bleiben ca. 20 ml reaktives Gemisch

sch in der Mischkammer zurück.

Diese wird mit 60 ml der genannten Reinigungsmittelmischung während 6 Sekunden aus dem Vorratstank durchgespült. Anschließend wird 3 Sekunden lang mit strömender Luft (6 bar Luftüberdruck) getrocknet. Das Mischaggregat ist danach zum nächsten Mischvorgang bereit. Spülmittel- oder Reaktions-Komponenten sind in der Anlage nicht mehr vorhanden.

#### Beispiel 2

Eine Mischung aus 70 Gewichtsprozent Diocetylphthalat und 30 Gewichtsprozent einer nicht-aromatischen Kohlenwasserstofffraktion (Siedebereich 240 bis 260°C, ein Handelsprodukt) wird hergestellt. Eine Anlage, auf der Polyurethan-Elastomerteile aus einem Addukt aus Naphthylen-1,5-Diisocyanat und einem linearen Polyester aus Adipinsäure und Ethylenglycol bei 90°C hergestellt werden, wird mit 100 ml Reinigungsmischung während 3 Sekunden gespült und 2 Sekunden mit Preßluft von 6 bar Überdruck ausgeblasen. Die Anlage läuft reinigungslos über die Dauer einer Schicht, wie dies vorher nur bei der Verwendung von Dichlormethan der Fall war.

#### Beispiel 3

Eine Mischung aus 66 Gewichtsprozent Alkylsulfonsäureestern von Phenolen (Handelsprodukt) und 34 Gewichtsprozent Petroleum (Siedebereich 180 bis 245°C) wird zur Reinigung einer Anlage wie in Beispiel 1 verwendet. Das Reinigungsergebnis ist gleichwertig demjenigen von Beispiel 1.

Die verschmutzten Reinigungsmittelreste der Beispiele 1 bis 3 werden mit Wasser ausreagieren gelassen, wodurch die Isocyanat-Komponenten in unschädliche Produkte überführt werden. Falls erforderlich, können Ammoniak und/oder ein Alkohol zugesetzt werden.

Die gebildeten Feststoffe werden durch Absitzenlassen von der flüssigen Phase getrennt. Diese kann erneut zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels eingesetzt werden.

#### Ansprüche

1. Mittel zum Reinigen von Verarbeitungsanlagen für reaktive isocyanathaltige Mehrkomponentengemische, dieses Mittel bestehend aus einem Weichmacher und einem Lösungsmittel, gekennzeichnet durch folgende Zu-

sammensetzung:

50 bis 75 Gewichtsprozent eines Esters aus a) Phthalsäure und einem aliphatischen Alkohol mit einer Kettenlänge von C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub> oder

b) einer kürzer-bis mittelkettigen Alkylsulfonsäure und einem Phenol; 5

25 bis 50 Gewichtsprozent Mineralölfractionen mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>8</sub> bis C<sub>17</sub> aus aliphatischen, naphthemischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, oder deren Mischungen, wobei der Siedebereich der Fraktionen zwischen 120°C und 300°C liegt. 10

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher Diethyl- oder Dioctylphthalat ist. 15

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die enthaltenen Mineralölfractionen einen Siedebereich über 180°C bei einem Flammpunkt über 55°C aufweisen.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Mineralölfraction Petroleum und/oder Testbenzin enthält. 20

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aromatenfreie Mineralölfractionen mit einem Siedebereich von 230°C bis 260°C bei einem Flammpunkt über 100°C enthält. 25

30

35

40

45

50

55

4