

①② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **78100033.6**

⑤① Int. Cl.²: **C 08 G 18/77, C 07 F 9/40**

②② Anmeldetag: **01.06.78**

③① Priorität: **03.06.77 DE 2725208**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78 1

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

⑦② Erfinder: **Scholl, Hans-Joachim, Dr.,
Rudolf-Sohm-Strasse 28,
D-5000 Köln 60 (DE)**

⑦② Erfinder: **Dieterich, Dieter, Dr.,
Ludwig-Girtler-Strasse 1,
D-5090 Leverkusen (DE)**

⑤④ **Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen aufweisende Polyisocyanate und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen aufweisende Polyisocyanate und Verfahren zu deren Herstellung. Bei Raumtemperatur flüssige Polyisocyanatgemische mit einem Gehalt an ggf. teilweise als Carbamidsäurechlorid vorliegenden Isocyanatgruppen von 10-42 Gewichtsprozent, an in Form von ggf. zumindest teilweise neutralisierten oder veresterten Sulfonsäuregruppen vorliegendem Schwefel von 0,5-5 Gewichtsprozent, an in Form von Phosphonsäurealkylester- oder Phosphonsäurearalkylestergruppen vorliegendem Phosphor von 0,5-5 Gewichtsprozent und eine Viskosität von 10-50000 cP bei 25°C werden durch Reaktion von Chlorsulfonsäure bei -10 bis +150°C mit aromatischen Polyisocyanaten bzw. Polyisocyanatgemischen in Gegenwart eines ggf. Halogensubstituierten Trialkylphosphits oder Tris-(aralkyl)-phosphits und inerten Lösungsmitteln hergestellt.

EP 0 000 021 A1

BAYER AKTIENGESellschaft
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/Th
BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen aufweisende Polyisocyanate

Polyisocyanate mit Sulfonsäuregruppen sind bekannt (Deutsche Offenlegungsschriften 2 227 111, 2 359 614, 2 359 615, 2 524 476, 1 939 911). Ihre Herstellung ist dadurch gekennzeichnet, daß man z.B. flüssige Mehrkomponentengemische aromatischer Polyisocyanate mit Schwefeltrioxid oder einer
5 äquivalenten Menge Oleum, Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure vermischt und ausreagieren läßt.

Phosphonatgruppen enthaltende Polyisocyanate sind ebenfalls bekannt (DT-OS 1 127 583). Die Herstellung dieser Phosphor
10 enthaltenden Isocyanate erfolgt z.B. dadurch, daß man Polyisocyanate durch Einwirkung von Halogenwasserstoff in Carbaminsäurehalogenide überführt und diese, bezogen auf die Carbaminsäurehalogenidgruppen, mit äquivalenten Mengen an Trialkylphosphiten nach Art einer Arbusow-Reaktion umsetzt.

15 Polyisocyanate die Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen enthalten, sind jedoch noch nicht bekannt geworden. Daher ist man z.B. bei der Herstellung anorganisch-organischer Kunst-

stoffe gemäß DT-OS 2 227 147 gezwungen, die Flammfestigkeit der Kunststoffe durch Zumischen nicht reaktionsfähiger, niedermolekularer Phosphorsäureester, wie z.B. Trichloräthylphosphat, während des Herstellungsprozesses
5 zu erhöhen. Das Verfahren hat jedoch insofern wesentliche Nachteile, als einerseits zum Erzielen der gewünschten mechanischen Werte nur begrenzte und damit für einen vollkommenen Flammenschutz nicht ausreichende Mengen an diesen niedermolekularen Verbindungen zugesetzt werden können
10 und andererseits die zugesetzten niedermolekularen Verbindungen wegen ihres niederen Molekulargewichts dazu neigen, wieder aus dem Kunststoff herauszuwandern.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung neue Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, welche sowohl
15 Sulfonsäuregruppen als auch chemisch fixierten Phosphor enthalten. Diese Aufgabe konnte durch das nachstehend beschriebene erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind bei Raumtemperatur flüssige Polyisocyanatgemische, gekennzeichnet
20 durch

- a) einen Gehalt an aromatisch gebundenen, gegebenenfalls teilweise als Carbamidsäurechlorid vorliegenden Isocyanatgruppen von 10 bis 42 Gew.-%,
- b) einen Gehalt an in Form von gegebenenfalls zumindest
25 teilweise neutralisierten oder veresterten Sulfonsäuregruppen vorliegendem Schwefel von 0,5 - 5 Gew.-%,
- c) einen Gehalt an in Form von Phosphonsäurealkylester- oder Phosphonsäurearalkylester-Gruppen vorliegendem Phosphor von 0,5 - 5 Gew.-% und

d) eine Viskosität von 10-50 000 cP bei 25°C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polyisocyanatgemische, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man aromatische
5 Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische in Gegenwart eines gegebenenfalls halogensubstituierten Trialkylphosphits oder Tris-(aralkyl)-phosphits mit Chlorsulfonsäure bei -10 bis +150°C zur Reaktion bringt.

Geeignete Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle beliebigen organischen Verbindungen, welche mindestens 2 aromatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen, mindestens in einer o- oder p-Stellung zu einer aromatisch gebundenen Isocyanatgruppe unsubstituiert sind, welche von den Isocyanatgruppen und den substituierbaren aromatischen Ringen abgesehen unter den Reaktionsbedingungen inert sind und welche schließlich einen unter 70 °C liegenden Schmelz- bzw. Erweichungspunkt aufweisen, sowie Gemische derartiger Polyisocyanate mit einem unter 40 °C liegenden Schmelz- bzw. Erweichungspunkt, wobei einzelne Komponenten des Gemischs auch einen über 70 °C liegenden Schmelz- bzw. Erweichungspunkt aufweisen können. Beispiele geeigneter aromatischer Polyisocyanate sind 3,3'- bzw. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfon,

4,4'-Diisocyanato-diphenyläther, 4,4'-~~Diisocyanato~~-3,3'-dibrom-
diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diäthyl-diphenylmethan,
4,4'-Diisocyanato-diphenyl-sulfid, 1,3- und 1,4-Phenylen-
diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie be-
5 liebig Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'-
und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat,
Triphenylmethan-4,4'--4"-triisocyanat, Polyphenyl-poly-
methylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-
Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und
10 z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671
beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Poly-
isocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007
beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerika-
nischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allo-
15 phanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B.
in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen
Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten hollän-
dischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden,
Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie
20 z.B. in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067
und 1 027 394, sowie in den deutschen Offenlegungsschrif-
ten 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, acylierte
Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der
deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufwei-
25 sende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Pa-
tentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift
889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514
beschrieben werden. Es ist auch möglich, die bei der tech-
nischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen

aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige, der o.g. Bedingung bezüglich des Schmelz- oder Erweichungspunktes entsprechende Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Geeignet sind auch Phosgenierungsprodukte von Kondensaten von Anilin und Aldehyden oder Ketonen, wie z.B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon. Ferner geeignet sind die Phosgenierungsprodukte von Kondensaten von am Kern Alkyl substituierten Anilinen, insbesondere Toluidinen mit Aldehyden oder Ketonen, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon.

Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte der genannten aromatischen Polyisocyanatgemische mit 0,2 bis 50 Äquivalent-% an Polyolen, vorausgesetzt, daß die Viskosität der so erhaltenen Umsetzungsprodukte 30 000 cP bei 25°C nicht überschreitet und der NCO-Gehalt der Umsetzungsprodukte mindestens 15 Gew.-% beträgt. Geeignete Polyole zur Modifizierung der Ausgangsmaterialien sind insbesondere die in der Polyurethanchemie bekannten Polyäther- und/oder Polyesterpolyole des Molekulargewichtsbereichs 200 bis 6000, vorzugsweise 300 bis 4000, sowie niedermolekulare Polyole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 200. Beispiele derartiger niedermolekularer Polyole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, 1,4,6-Hexantriol.

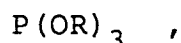
Die erfindungsgemäß geeigneten aromatischen Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 15-53, vorzugsweise 25-48 und besonders bevorzugt von 25-35 Gew.-%, auf.

- 5 Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind flüssige Mehrkomponentengemische aromatischer Polyisocyanate eines NCO-Gehaltes von 20 bis 48, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% und einer mittleren NCO-Funktionalität 2,0.

- Bevorzugt beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende
10 flüssige aromatische Polyisocyanatgemische sind insbesondere die Phosgenierungsprodukte von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten, welche einen Gehalt an zweikernigen Diisocyanaten von 20 bis 90 Gew.-%, dreikernigen Triisocyanaten von 3 bis 40 Gew.-%, vierkernigen Tetraisocyanaten
15 von 1 bis 20 Gew.-% und höherkernigen Polyisocyanaten von 1 bis 40 Gew.-% aufweisen.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin geeignet sind technische Toluylendiisocyanatgemische. Weiterhin hervorragend geeignet sind technische Destillationsrückstände,
20 wie sie bei der Destillation von technischen Toluylendiisocyanatgemischen erhalten werden und welche einen Gehalt an freien Toluylendiisocyanat-Isomeren von unter 70 Gew.-% aufweisen. Derartige Destillationsrückstände sind beispielsweise nach dem Verfahren der DT-OS 2 035 731
25 zugänglich. Geeignet sind insbesondere auch die in der DT-OS 2 123 183 beschriebenen Destillationsrückstände, sowie deren ebenfalls in dieser letztgenannten deutschen Patentanmeldung beschriebenen Lösungen in Phosgenierungsprodukten von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten.

Neben den beispielhaft genannten aromatischen Polyisocyanaten und Chlorsulfonsäure kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls halogensubstituierte Trialkylphosphite oder Tris-(aralkyl)-phosphite zum Einsatz,
5 d.h. Verbindungen der Formel



in welcher

R für einen gegebenenfalls halogen- vorzugsweise chlorsubstituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-
10 18, vorzugsweise 1-4, Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls halogen- vorzugsweise chlorsubstituierten araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 7-15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 7-8 Kohlenstoffatomen, steht.

15 Für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls geeignet sind selbstverständlich solche Phosphite der genannten Formel, welche unterschiedliche Reste R aufweisen. Beispiele geeigneter Phosphite sind Trimethylphosphit, Triäthylphosphit, Tris-(2-chloräthyl)-phosphit, Tributylphosphit, Tri-
20 octylphosphit, Tribenzylphosphit oder O,O'-Dimethyl-O''-(2-chloräthyl)-phosphit. Bevorzugt werden die beispielhaft genannten Trialkylphosphite eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Tris-(halogenalkyl)-phosphite wie insbesondere Tris-(2-chloräthyl)-phosphit.

25 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die beispielhaft genannten Reaktionspartner vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß pro Mol aromatisch

gebundener Isocyanatgruppen 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 und besonders bevorzugt 0,03 bis 0,2 Mol Chlorsulfonsäure und 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 und insbesondere 0,03 bis 0,2 Mol Phosphit zur Umsetzung gelangen. Im allgemeinen werden äquimolare Mengen Phosphit und Chlorsulfonsäure eingesetzt, jedoch ist es auch möglich, Chlorsulfonsäure bzw. Phosphit in unterschiedlichen molaren Mengen einzusetzen.

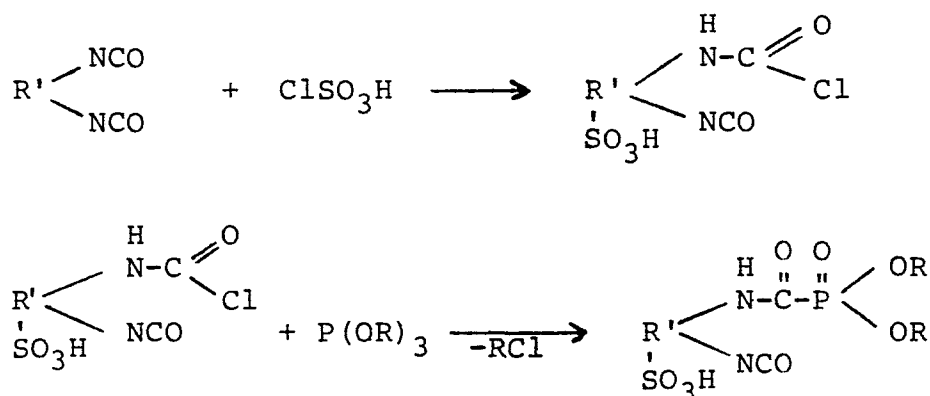
Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Temperaturbereich zwischen -10 bis $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0 und 100°C .

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann sowohl durch unmittelbare Vermischung der drei Reaktionskomponenten als auch in einem Zweistufen-Prozeß durchgeführt werden, wobei im letztgenannten Fall zunächst das Polyisocyanat mit der Chlorsulfonsäure zur Umsetzung gebracht wird und anschließend die Umsetzung mit dem Phosphit erfolgt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Anwesenheit als auch insbesondere bei Verwendung von niedrigviskosen Ausgangsmaterialien in Abwesenheit von unter den Reaktionsbedingungen gegenüber den Ausgangsmaterialien und Endprodukten des erfindungsgemäßen Verfahrens inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Halogenkohlenwasserstoffe wie z.B. Dichloräthan, Trichloräthan, Fluortrichlormethan, Methylenchlorid oder Chlorbenzol. Die Lösungsmittel weisen vorzugsweise einen zwischen 0 und 140°C liegenden Siedepunkt auf. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Umsetzung auch unter Druck durchgeführt werden. Im Falle der Mit-

verwendung von inerten Lösungsmitteln kann die Konzentration der Reaktanten in diesem Lösungsmittel innerhalb weiterer Bereiche schwanken, im allgemeinen wird das Lösungsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß 20-100 gew.-%ige
5 Lösungen der Reaktionspartner während der erfindungsgemäßen Umsetzung vorliegen, wobei die genannte Konzentration den Prozentsatz der Gewichtsmenge aller Reaktionspartner bezogen auf das Gewicht der Gesamtlösung angeben.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird
10 vorzugsweise das Polyisocyanat mit dem Phosphit und dem gegebenenfalls mitzuverwendenden Lösungsmittel vermischt und die Chlorsulfonsäure, welche ebenfalls in einem inerten Lösungsmittel gelöst sein kann, zu diesem vorgelegten Gemisch innerhalb einer Zeitspanne von wenigen Minuten bis
15 mehreren Stunden unter Rühren zugegeben. Vorzugsweise erfolgt hierbei die Zugabe der Chlorsulfonsäure bei Raumtemperatur, wonach sich zur Vervollständigung der Reaktion eine Erhitzung des Reaktionsgemisches auf 50-100°C anschließt.

20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren ablaufenden chemischen Reaktionen seien am Beispiel der Umsetzung zwischen einem aromatischen Diisocyanat $R'(NCO)_2$ (R' steht für den aromatischen Kohlenwasserstoffrest eines aromatischen Diisocyanats), Chlorsulfonsäure und einem Phosphit $P(OR)_3$
25 (R hat die oben angegebene Bedeutung) erläutert:



Es wird vermutet, daß die Chlorsulfonsäure zu sulfonierten Carbamidsäurechloriden reagiert, die anschließend im Sinne einer Arbusow-Reaktion zu den erfindungsgemäßen Produkten reagieren. Überraschenderweise erfolgen die Umsetzungen unter den genannten Bedingungen einheitlich, obwohl mit verschiedenen Nebenreaktionen zu rechnen ist, die sich, wie dem Fachmann bekannt ist, aus der Kombination Phosphit/Chlorsulfonsäure ergeben (z.B. Houben Weyl, Vierte Auflage Band XII/2 1964, S. 79 ff).

Besonders überraschend ist, daß auch bei Verwendung von Toluylendiisocyanat sowie Phosgenierungsprodukten der Anilin-Formaldehyd-Kondensation mit hohem Gehalt an 4,4'-Zweikern-Produkt die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte flüssig sind, insbesondere, wenn auf 1 NCO Äquivalent nicht mehr als 0,2 Mol Chlorsulfonsäure und nicht mehr als 0,2 Mol organisches Phosphit eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen aufweisenden, vzw. flüssigen Polyisocyanate sind gekennzeichnet durch

- a) einen NCO-Gehalt von 10 bis 42 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%,
- b) einen Schwefelgehalt von 0,5-5 Gew.-%,
- c) einen Phosphorgehalt von 0,5-5 Gew.-% und
- 5 d) eine Viskosität von 10 bis 50 000, vorzugsweise 100 bis 20 000 cP bei 25°C.

Im Falle der Verwendung eines molaren Überschusses an Chlorsulfonsäure bezogen auf das eingesetzte Phosphit liegen die Isocyanatgruppen in den erfindungsgemäßen
10 Verfahrensprodukten teilweise in Form von Carbamidsäurechlorid-Gruppen vor. Die genannten Zahlenwerte bezüglich des NCO-Gehaltes der erfindungsgemäßen Produkte umfassen auch derartige gegebenenfalls in Form von Carbamidsäurechlorid-Gruppen vorliegende NCO-Gruppen, wobei bei der
15 Berechnung der NCO-Gehalte auch in diesem Fall das Molekulargewicht der NCO-Gruppe (42) zugrundegelegt wurde. Da die Sulfonsäuregruppen im Anschluß an die erfindungsgemäße Umsetzung, wie weiter unten ausgeführt, ohne Schwierigkeiten zumindest teilweise neutralisiert oder verestert
20 werden könne, bezieht sich der angegebenen Schwefelgehalt auf die in den Verfahrensprodukten vorliegenden gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisierten oder veresterten Sulfonsäuregruppen.

Die erfindungsgemäßen Sulfonsäure- und Phosphonatgruppen
25 aufweisenden aromatischen Polyisocyanate stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Formstoffen und kompakten Kunststoffen dar. Sie lassen sich ohne Schwierigkeiten nach üblichen Techniken, wie Gießverfahren, sowie über die üblichen Förder- und Dosiersysteme verarbeiten. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen aromatischen phosphonatisierten Isocyanatosulfonsäuren können im Anschluß an ihre Herstellung durch eine Neutralisationsreaktion ganz- oder teilweise in die entsprechenden Isocyanatosulfonate überführt werden.
30

- Geeignete Neutralisationsmittel sind organische oder anorganische Basen, wie zum Beispiel Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Urotropin, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Natriumphosphat. Dabei können anorganische Neutralisationsmittel, welche selbst nicht stark basisch reagieren, wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Kreide, Natriumphosphat, ohne weiteres auch in hohem Überschuß als Füllstoff eingesetzt werden. Durch die Überführung der Sulfonsäuregruppen in die entsprechenden Sulfonatgruppen wird die Hydrophilie und Reaktivität der erfindungsgemäßen Produkte gesteigert. Eine Überführung der entsprechenden phosphonatisierten Isocyanatosulfonsäuren in die entsprechenden Sulfonsäureester mit Epoxiden bzw. Oxatonen kann ebenfalls mit Erfolg zur Reduzierung der sauren Anteile angewendet werden. Geeignete Epoxide sind z.B.: Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin.
- 20 Ausgangsmaterialien für die nachstehend beschriebenen Beispiele:

- A₁: Von rohem Phosgenierungsprodukt eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats wird soviel Diisocyanatodiphenylmethan abdestilliert, daß der Destillationsrückstand bei 25°C eine Viskosität von 100 cP aufweist. (2-Kernanteil: 59,7 Gew.-%; 3-Kernanteil: 21,3 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 19,0 Gew.-%). NCO-Gehalt: 31,5 Gew.-%.

- 5 A_2 : Entsprechend hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität bei 25°C von 200 cP. (2-Kernanteil: 44,3 Gew.-%; 3-Kernanteil: 23,5 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 32,2 Gew.-%). NCO-Gehalt: 31,1 Gew.-%.
- 10 A_3 : Entsprechend hergestelltes Polyisocyanat mit einer Viskosität bei 25°C von 400 cP. (2-Kernanteil: 45,1 Gew.-%; 3-Kernanteil: 22,3 Gew.-%; Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 32,6 Gew.-%). NCO-Gehalt: 30,9 Gew.-%.
- A_4 : Gemisch aus Toluylen-2,4-diisocyanat und Toluylen-2,6-diisocyanat im Verhältnis 80:20. NCO-Gehalt: 48 Gew.-%.
- 15 A_5 : 40 %ige Lösung eines bei der Destillation von A_4 anfallenden Destillationsrückstands in A_4 . NCO-Gehalt: 38,3 Gew.-%.
- A_6 : Präpolymer aus 90 Gew.-% A_2 und 10 Gew.-% eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polyäthylenglykols der OH-Zahl 250, mit einer Viskosität bei 25°C von 21 000 cP. NCO-Gehalt: 26,2 Gew.-%

Beispiel 1

1000 g Polyisocyanat A₃ und 78,5 g Tris-(2-chloräthyl)-
phosphit werden vorgelegt. Bei 20-30°C läßt man innerhalb
von 2 Stunden 41,3 g Chlorsulfonsäure in 17 g Methylen-
5 chlorid zutropfen. Man läßt 1 Stunde bei 100°C nachrühren
und erhält ein Produkt mit folgenden Werten:

Schwefelgehalt: 1,0 %
Phosphorgehalt: 0,8 %
NCO-Gehalt: 26,5 %
10 Viskosität: 1200 cP
(25°C)

Entsprechend hergestellte Produkte sind in Tabelle 1 auf-
geführt. Dichloräthan wurde in einigen Beispielen als Lö-
sungsmittel mitverwendet und nach Reaktionsende bei 50°C/
20 Torr abdestilliert.

Tabelle 1

Beisp.	Isocyanat	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	CH_2Cl_2	ClSO_3H	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_3$	Temp. °C	Nach- rühren	S Gew.-%	P Gew.-%	NOO Gew.-%	Viskosität cP/25°C
1	1000 g A ₃	-	17 g	41,3 g	78,5 g	20-30	1 Std. 100°C	1,0	0,8	26,5	1200
2	1000 g A ₃	-	16 g	40,1 g	48,0 g	20-30	"	1,0	0,5	27,0	2000
3	1000 g A ₃	-	10 g	24,5 g	47,0 g	20-30	1 Std. 80°C	0,5	0,5	29,0	650
4	1000 g A ₃	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	1 Std. 50°C	1,4	1,1	25,0	1100
5	1000 g A ₃	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	1 Std. 80°C	1,4	1,1	25,5	1800
6	1000 g A ₃	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	1 Std. 100°C	1,4	1,1	25,3	2300
7	1000 g A ₃	-	74 g	178,0 g	385,0 g	20-30	1 Std. 80°C	3,0	2,7	16,8	8000

0000021

Tabelle 1 Fortsetzung

Beisp.	Isocyanat	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	CH_2Cl_2	ClSO_3H	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl})_3$	Temp. °C	Nach- rühren	S Gew.-%	P Gew.-%	NOO Gew.-%	Viskosität cP/25°C
8	1000 g A ₃	-	118 g	294,0 g	617,0 g	20-30	"	4,0	3,5	12,0	45000
9	1000 g A ₃	411 g	-	58,8 g	111,8 g	20-30	1,5 Std. 50°C, 20 mm	1,4	1,1	25,6	2100
10	1000 g A ₂	-	17 g	41,3 g	78,5 g	20-30	1 Std. 80°C	1,0	0,8	26,4	1000
11	1000 g A ₁	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	"	1,4	1,1	25,2	900
12	1000 g A ₄	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	1 Std. 100°C	1,4	1,1	38,8	300
13	1000 g A ₄	-	57 g	143,5 g	171,0 g	20-30	1,5 Std. 100°C	3,0	1,5	32,0	300
14	1000 g A ₄	411 g	-	58,8 g	111,8 g	20-30	1,5 Std. 50°C, 20 mm	1,4	1,1	37,9	300
15	1000 g A ₅	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	1 Std. 80°C	1,4	1,1	30,3	4700
16	1000 g A ₆	-	24 g	58,8 g	111,8 g	20-30	"	1,4	1,1	20,4	7000

00000021

Patentansprüche

- 1) Bei Raumtemperatur flüssige Polyisocyanatgemische, gekennzeichnet durch
- a) einen Gehalt an aromatisch gebundenen, gegebenenfalls teilweise als Carbamidsäurechlorid vorliegenden Isocyanatgruppen von 10 bis 42 Gew.-%,
 - b) einen Gehalt an in Form von gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisierten oder veresterten Sulfonsäuregruppen vorliegendem Schwefel von 0,5 - 5 Gew.-%,
 - 10 c) einen Gehalt an in Form von Phosphonsäurealkylester- oder Phosphonsäurearalkylester-Gruppen vorliegendem Phosphor von 0,5-5 Gew.-% und
 - d) eine Viskosität von 10-50 000 cP bei 25°C.
- 2) Verfahren zur Herstellung von flüssigen Polyisocyanatgemischen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische in Gegenwart eines gegebenenfalls Halogensubstituierten Trialkylphosphits oder Tris-(aralkyl)-phosphits mit Chlorsulfonsäure bei -10 bis +150°C zur
20 Reaktion bringt.
- 3) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln durchführt.
- 4) Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als gegebenenfalls halogensubstituiertes
25 Trialkylphosphit Tris-(2-chloräthyl)-phosphit verwendet.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - B - 1 127 583</u> (BAYER) * Seite 1, Spalte 2, Zeilen 26-50 *	1-4	C 08 G 18/77 C 07 F 9/40

D	<u>DE - A - 2 359 614</u> (BAYER) * Seite 6, Zeilen 16-22 *	1-4	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 08 G 18/77 C 07 F 9/40
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		10-08-1978	COQUELIN