

19



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 000 722

A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **78100484.1**

51 Int. Cl.²: **C 08 G 18/77, C 08 G 18/71**

22 Anmeldetag: **24.07.78**

30 Priorität: **03.08.77 DE 2735047**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

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

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

64 **Arylsulfonsäurealkylestergruppen aufweisende Polyurethane und Verfahren zu deren Herstellung.**

67 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäureester-gruppen aufweisende Polyurethane, gekennzeichnet durch an aromatische Kerne als Ket tenglieder gebundene Arylsulfonsäurealkylester- Gruppen.

EP 0 000 722 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
GM/Sft/AB

Arylsulfonsäurealkylestergruppen aufweisende Polyurethane

Linear aufgebaute Polyurethan-Polysulfonsäureester sind bekannt. Sie können beispielsweise so hergestellt werden, daß man ein Sulfonsäureester-Diol beim Aufbau eines Polyurethans mitverwendet. In den DT-PS 1 156 977 und 1 184 946 wird
5 vorgeschlagen, beispielsweise Polyäther-Diole mit Diisocyanaten und Glycerin-monotosylat umzusetzen, um aus den so erhaltenen Polyurethan-Polysulfonsäureestern anschließend mit mono- oder difunktionellen tertiären Aminen eine Quaternierungsreaktion durchzuführen und so Polyurethan-Ion-
10 mere herzustellen. In diesen Produkten sind seitenständige, aromatische Sulfonsäureester-Einheiten an ein aliphatisches Kettensegment gebunden. Bei der Quaternierung wird der aromatische Sulfonsäurerest als Anion abgespalten.

Es ist aus der US-PS 3 826 769 weiterhin bekannt, Polyurethane
15 auf der Grundlage von Polyisocyanat-Sulfonsäuren herzustellen, wobei Polyurethan-Polysulfonsäuren sowie deren Salze erhalten werden. Zu ihrer Herstellung werden entweder monomere Diisocyanate, z.B. Toluylendiisocyanat mit Schwefeltrioxyd sulfo-
niert und das erhaltene sulfo-

- 2 -

- nierte Diisocyanat anteilig zum Aufbau eines Polyurethans eingesetzt oder es wird in üblicher Weise zunächst ein Präpolymer mit endständigen NCO-Gruppen hergestellt und dieses mit Schwefelsäure sulfoniert unter gleichzeitiger partieller Kettenverlängerung. Die Sulfonsäuregruppen aufweisenden Reaktionsprodukte werden anschließend mit einer Base neutralisiert und mit Wasser vermischt, wodurch wässrige Polyurethan-Ionomer-Dispersionen entstehen. In dieser Weise durch Sulfonsäuregruppen oder Sulfonatgruppen modifizierte Polyurethane weisen häufig eine beträchtliche Hydrophilie auf, weshalb der Gehalt an Sulfonsäuregruppen im allgemeinen so gering wie möglich zu halten ist. Bei der Herstellung von Dispersionen wird man z. B. nur soviel Sulfonatgruppen einführen, wie zur Erzielung einer ausreichenden Dispergierung und zur Erzielung einer stabilen Dispersion unbedingt erforderlich sind. Ein höherer Gehalt an Sulfonsäuregruppen würde die Wasserbeständigkeit der aus den Dispersionen erhaltenen Beschichtungen beeinträchtigen. Aus diesem Grund wird zur Herstellung von Dispersionen ein Einsatz von nur 0,1 - 2 %, bezogen auf das Polyurethan, an Sulfonierungsmittel empfohlen.
- Weiterhin ist die Herstellung hochgefüllter Polyurethane bzw. Polyharnstoffe unter Verwendung von Polyisocyanat-Sulfonsäuren aus der DT-OS 2 359 611 bekannt. Hierbei werden durch die Sulfonsäuregruppen besondere Wechselwirkungen zwischen dem organischen Bindemittel und den verwendeten Füllstoffen erzielt, wodurch hohe Haftkräfte zustande kommen, selbst wenn sehr geringe Mengen an Bindemittel eingesetzt werden. Die Neutralisation der Sulfonsäuregruppen erfolgt bei anorganischen Füllstoffen im allgemeinen unmittelbar an der Teilchenoberfläche. Auch bei diesem Verfahren werden im allge-

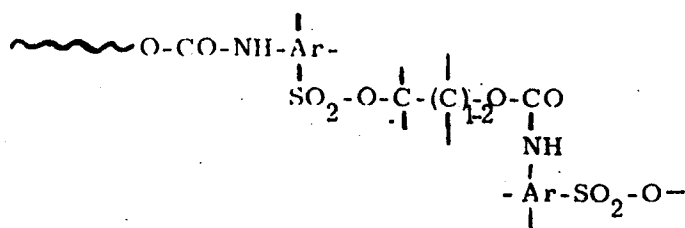
meinen nur anteilig sulfonierte Polyisocyanate eingesetzt, um die Wasser- und Feuchtigkeitsbeständigkeit der erhaltenen Verbundstoffe nicht zu gefährden.

- Die ausschließliche Verwendung von Polyisocyanaten in Form ihrer Sulfonsäuren wäre vom technischen sowie vom toxikologischen und gewerbehygienischen Standpunkt aus von ganz besonderem Interesse. Einmal sind die Sulfonsäuren aromatischer Isocyanate feste, pulverförmige Substanzen, die keinen Dampfdruck aufweisen und daher besonders sicher zu verarbeiten sind. Zum anderen entstehen beim Abbau dieser Isocyanate und der daraus
- 5 hergestellten Polyadditionsprodukte wasserlösliche Diamino-sulfonsäuren, welche nicht toxisch sein dürften. Bei ausschließlicher Verwendung von Isocyanat-Sulfonsäuren zum Aufbau von Polyadditionsprodukten werden jedoch hoch hydrophile, häufig sogar wasserlösliche Produkte erhalten.
- 10 Es besteht daher der Wunsch nach einem Verfahren, welches einerseits den alleinigen Einsatz von Isocyanat-Sulfonsäuren als Isocyanat-Komponente gestattet, andererseits die Herstellung hydrophober wasserbeständiger Polyurethane ermöglicht. Eine Lösung dieses Problems ist Gegenstand der vor-
- 15 liegenden Erfindung. Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß bei der Umsetzung aromatischer Polyisocyanat-Sulfonsäuren mit Oxiranen oder Oxetanen die erwünschten hydrophoben Polyurethane erhalten werden, unter gleichzeitiger Bildung von Sulfonsäureestergruppen. Die erfindungsgemäß
- 20 erhaltenen neuen Polymeren sind also Polyurethan-Polysulfonsäureester, welche durch an aromatische Kerne als Kettenglieder gebundene Arylsulfonsäure-alkylestergruppen gekennzeichnet sind.
- 25

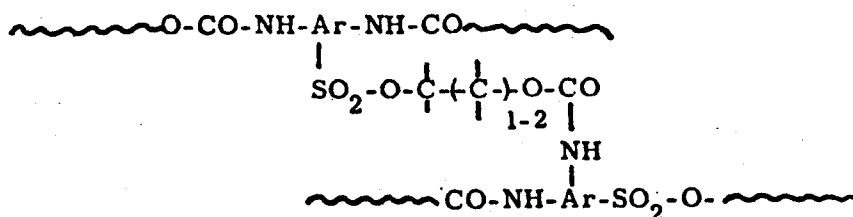
Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft unter mehreren Aspekten:

1. ermöglicht es eine günstige Kombination der Isocyanat-Chemie mit der Epoxyd- bzw. Oxetan-Chemie, wobei die Reaktion
5 zwischen der Isocyanat-Komponente u. dem Epoxyd bzw. Oxetan bei Raumtemperatur u. in Abwesenheit von Katalysatoren stattfindet;
2. wird ein neues Reaktionsprinzip vorgeschlagen, nach dem die Isocyanat-Komponente schon mit einem Mono-Epoxyd- bzw. Oxetan,
10 aber auch mit Di- o. Polyepoxyden bzw. Oxetanen in einfacher Weise verlängert u. vernetzt werden kann. Die sich dabei abspielende Reaktion ist wahrscheinlich so zu erklären, daß sich in einem 1. Reaktionsschritt die Sulfonsäuregruppe an den Heterocyclus addiert u. die dabei gebildete OH-Gruppe im 2. Schritt mit einer Isocyanat-
15 gruppe zum Urethan umgesetzt wird,
3. ermöglicht das Verfahren den Aufbau von Polyurethanen unter alleiniger Verwendung von Polyisocyanatsulfonsäuren als Isocyanatkomponente, wobei hydrophobe, nicht wasserempfindliche Produkte erhalten werden;
- 20 4. ist das Verfahren unter Einbeziehung der üblichen bei der Urethan-Herstellung verwendeten Komponenten sehr vielseitig variiert, wodurch sowohl harte Duromere als auch Elastomere aller Härtebereiche, homogen oder geschäumt, hergestellt werden können;
- 25 5. beim Abbau der erfindungsgemäßen Polyurethan-Polysulfonsäure-ester entstehen toxikologisch unbedenkliche Produkte.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Sulfonsäureestergruppen aufweisende Polyurethane, gekennzeichnet durch an aromatische Kerne als Kettenglieder gebundene Arylsulfonsäurealkylestergruppen. Diese Produkte enthalten vorzugsweise wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel



Ar = Rest eines aromatischen Isocyanats, und insbesondere wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel



10 Die neuen Polyurethane weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von über 12000 auf.

Weiterhin ist Gegenstand vorliegender Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonsäurealkylester-gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Isocyanatosulfon-
15 säuren bei $0-190^{\circ}\text{C}$ mit Oxiranen und/oder Oxetanen umgesetzt werden, wobei das Äquivalent-Verhältnis NCO-Gruppen zu SO_3H -Gruppen 0,1 bis 1,99 (vorzugsweise 0,2-1) und das Äquivalent-Verhältnis Epoxid- bzw. Oxetan-Gruppen zu SO_3H -Gruppen 0,2-5 (vorzugsweise 0,5-2) beträgt. Besonders bevorzugt ist, (in der
20 Polyurethan-Chemie übliche) Polyäther- und/oder Polyester-polyole mitzuverwenden bzw. solche aromatischen Isocyanat-sulfonsäuren einzusetzen, welche schon Polyäther und/oder Polyester-Einheiten enthalten.

- 6 -

Die Herstellung räumlich vernetzter Polyurethan-Polysulfonsäureester auf der Basis von aromatischen Polyisocyanato-sulfonsäuren ist besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß können als Isocyanate die Sulfonierungsprodukte aller bekannten aromatischen Di- oder Polyisocyanate eingesetzt werden.

Solche Isocyanate sind z.B.:

4,4'-Stilbendiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 3,3'- bzw. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 2,5,2', 5'-
 10 Tetramethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dimethylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-cyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-benzophenon, 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfon, 4,4'-Diisocyanato-
 15 diphenyläther, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dibrom-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diäthyl-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-äthylen-(1,2), 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-sulfid, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren,
 20 Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphtylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4'-4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften
 25 874 430 und 848 671 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie
 30 sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der

belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten
holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden,
Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B.
in den deutschen Patentschriften 1022 789, 1 222 067 und
5 1 027 394, sowie in den DT-OS 1 929 034 und 2 004 048 be-
schrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende
Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778,
Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in
der Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patent-
10 schrift 889 050 und in der französischen Patentschrift
7 017 514 beschrieben werden. Es ist auch möglich, die bei
der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanat-
gruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls
gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate,
15 einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen
der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

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

25 Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte der genannten
aromatischen Polyisocyanatgemische mit 0,2 - 50 Mol-Prozent
an Polyolen, vorausgesetzt, daß die Viskosität der so er-
haltenen Umsetzungsprodukte 50 000 cP bei 25°C nicht über-
schreitet und der NCO-Gehalt der Umsetzungsprodukte min-
30 destens 6 Gewichtsprozent beträgt. Geeignete Polyole zur
Modifizierung der Ausgangsmaterialien sind insbesondere

- 8 -

die in der Polyurethan-Chemie bekannten Polyäther- und/oder Polyesterpolyole des Molekulargewichtsbereichs 200 bis 6000, vorzugsweise 300 bis 4000 sowie niedermolekulare Polyole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 200. Beispiele
5 derartiger niedermolekularer Polyole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, 1,4,6-Hexantriol usw.

Vorzugsweise werden vollständig sulfonierte Isocyanate eingesetzt, welche im Molekül ein bis zwei Sulfonsäure-Gruppen
10 tragen. Ganz besonders bevorzugt sind die in Form der Dimeren vorliegenden Mono- und Disulfonsäuren von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, sowie deren Isomerengemische.

Es ist jedoch selbstverständlich auch möglich, nur anteilig
15 sulfonierte Polyisocyanate einzusetzen, insbesondere teilsulfonierte flüssige Gemische von Polyisocyanaten, wie sie z.B. in den DT-OS 2 227 111, 2 359 614 und 2 359 615 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind ganz oder teilweise sulfonierte Phosgenierungsprodukte von Anilin-Formaldehyd-Konden-
20 saten.

Ferner eignen sich auch die Sulfonierungsprodukte aromatischer Monoisocyanate, z.B. von Phenylisocyanat, p-Tolylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, p-Methoxyphenylisocyanat, m-Chlorphenylisocyanat, m-Chlormethyl-
25 phenylisocyanat, p-Chlormethylphenylisocyanat.

Da erfindungsgemäß sowohl die Isocyanatgruppe als auch die Sulfonsäuregruppe reagieren, sind solche Monoisocyanatsulfon-

- säuren als di- bzw. polyfunktionelle Verbindungen anzusehen. Die Sulfonierung der Isocyanate wird in bekannter Weise durchgeführt, vorzugsweise mit Schwefeltrioxyd, Oleum oder Schwefelsäure. Man kann die Sulfonierung in einem getrennten
- 5 Reaktionsschritt durchführen und die Sulfonsäureisocyanate aus dem Sulfonierungsgemisch isolieren und gegebenenfalls trocknen und sie in dieser Form dem erfindungsgemäßen Verfahren zuführen. Es ist jedoch ebensogut möglich die Sulfonierung in situ durchzuführen, was den Vorteil hat, daß
- 10 die feuchtigkeitsempfindlichen Isocyanatsulfonsäuren nicht isoliert zu werden brauchen.

Die Sulfonierung in situ wird insbesondere dann bevorzugt, wenn Sulfonsäuren von Isocyanatpräpolymeren eingesetzt werden.

- 15 Die Sulfonierung kann in bekannter Weise mit Schwefelsäure, Oleum oder Schwefeltrioxyd sowie mit organischen Verbindungen in denen Schwefeltrioxyd additiv gebunden ist, unter Ausschluß von Wasser durchgeführt werden. Das Schwefeltrioxyd kann in flüssiger, gelöster oder in gasförmiger, z.B. durch
- 20 Stickstoff verdünnter Form eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Tetrahydrofuran, aliphatische Äther, Dioxan, Dimethylformamid, Dichloräthan, Chlorbenzol, Tetrachloräthan, Dichloräthan, Methylenchlorid, Chloroform, Schwefeldioxyd. Ganz besonders geeignete Lösungsmittel
- 25 für die Sulfonierungskomponente sind Produkte, die als Weichmacher oder auch als Treibmittel in der Reaktionsmischung bzw. im Fertigprodukt verbleiben können, wie z.B. Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Chloräthan, Methylenchlorid, Triäthylphosphat, Tris-chloräthylphosphat, Tris-dibrompropyl-
- 30 phosphat. (DT-OS 2 650 172)

Pulverförmige Isocyanatsulfonsäuren werden häufig in der Form von mit inerten Suspensiermitteln hergestellten Feuchtpulvern, Pasten oder Suspensionen eingesetzt (DT-OS 2 642 114). Bei der Sulfonierung in situ ist dafür Sorge zu tragen, daß

5 die Sulfonierungsreaktion beendet ist, wenn das Epoxyd eingemischt wird.

Zusätzlich zu den Isocyanatsulfonsäuren können selbstverständlich auch die in der Polyurethan-Chemie üblichen Polyisocyanate (bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Isocyanat-

10 komponente) mitverwendet werden, wie z.B. die oben als Ausgangsmaterial für die Sulfonierung bereits erwähnten Polyisocyanate, ferner aliphatische Polyisocyanate, wie Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecan-diisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie belie-

15 bige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DT-AS 1 202 785, US-PS 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexanhydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder

20 -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat sowie deren Derivate, z.B. Urethane, Biurete, wie sie in oben genannter Aufzählung unter den aromatischen Polyisocyanaten erwähnt sind.

Erfindungsgemäß gegebenenfalls mitzuverwendende Komponenten sind ferner

25 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400 - 10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbe-

30 sondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen,

speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, 5 Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen 10 Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die 15 Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthal- 20 säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und 25 trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octan- 30 diol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, 35 Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole

Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, deutsche Patentschrift 1.152.536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen
5 sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder
10 Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen,
15 vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind
20 verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Erfindungsgemäß können jedoch auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare
25 Polyaddukte bzw. Polykondensate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige modifizierte Polyhydroxylverbindungen werden erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen)
30 bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) direkt in situ in den oben genannten, Hydroxylgruppen aufweisenden

Verbindungen ablaufen läßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den Deutschen Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142, sowie den Deutschen Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 5 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 862 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patent 3 869 413 bzw. Deutscher Offenlegungsschrift 2 550 860 eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus dem Gemisch das Wasser zu entfernen. 10

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, 15 Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71 beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten 20 Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10.000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Komponenten 25 kommen auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht 32-400 in Frage. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende 30 Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Ver-

- bindungen weisen in der Regel 2 bis 8 gegenüber Isocyanater reaktionsfähige Wasserstoffatome auf, vorzugsweise 2 oder 3 reaktionsfähige Wasserstoffatome. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propanediol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit,
- 10 Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxy-
- 15 diphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Athanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-amino-propan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, 4,4'-Diamino-
- 20 diphenylmethan.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 - 400 verwendet werden.

- 25 Als Oxirane und Oxetane kommen erfindungsgemäß beispielsweise in Frage: aliphatische, cycloaliphatische, aromatische o. heterocyclische Mono-, Di- und Polyepoxyde, ferner Epoxyde, welche Hydroxy-gruppen enthalten. Als Monoepoxyde seien z.B. genannt:
- 30 Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Buten-1,2-oxyd, Buten-2,3-oxyd, 1,4-Dichlor-buten-2,3-oxyd, Styrol oxyd, 1,1,1-Trichlorpropen-2,3-oxyd, 1,1,1-Trichlorbuten-3,4-oxyd, 1,4-Dibrombuten-2,3-

oxyd, Epichlorhydrin, Epibromhydrin, Glycid, Glycerin-mono-glycidyläther, Isobutenoxid, p-Glycidylstyrol, N-Glycidyl-carbazol, Cyanäthylglycidyläther, Trichloräthylglycidyläther, Chloräthylglycidyläther, Bromäthylglycidyläther, Vinyloxiran,
 5 3,4-Dichlorbuten-1,2-oxid, 2-(1-Chlorvinyl)-oxiran, 2-Chlor-2-vinyl-oxiran, 2,3-Epipropylphosphonsäurediäthylester, 3,4-Bis-hydroxy-buten-1,2-oxid, 2-Methyl-2-vinyl-oxiran, 2-(1-Methylvinyl-)oxiran.

10 Ferner eignen sich die Produkte der Epoxydierung von natürlichen Fetten und Ölen, wie Sojaöl, Olivenöl, Leinöl, Tran sowie von synthetischen Di- oder Polyestern, welche ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, Erucasäure enthalten.

Gut geeignet sind auch Ester von Glycid mit Monocarbonsäuren,
 15 z.B. Glycidyl-acetat, Glycidyl-chloracetat, Glycidyl-dichloracetat, Glycidyltrichloracetat, Glycidyl-bromacetat, Glycidyl-acrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidyl-caproat, Glycidyl-octooat, Glycidyl-dodecanoat, Glycidyl-oleat, Glycidyl-stearat, sowie Äther des Glycids, z.B. mit Phenol und substituier-
 20 ten, insbesondere halogenierten Phenolen.

Ebenfalls gut geeignet sind die Umsetzungsprodukte von Hydroxy-oxirananen, insbesondere von Glycid mit aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Mono- und Polyisocyanaten.

Zur Erhöhung der Vernetzungsdichte können auch Di- und Poly-
 25 epoxide eingesetzt werden, entweder allein oder in Kombination mit den oben aufgeführten Monoepoxiden.

Solche di- und polyfunktionellen Epoxide sind z.B. die Epoxidationsprodukte von aliphatischen und cycloaliphatischen

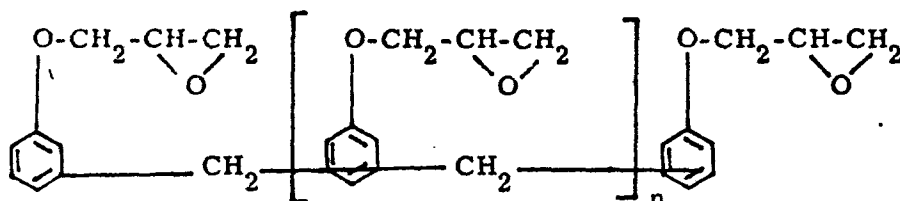
- 17 -

Diolenen, wie Diepoxibutan, Diepoxihexan, Vinyl-cyclohexendioxid, Dicyclopentadiendioxid, Limonendioxyd, Dicyclopentadiendioxyd, Äthylenglykol-bis-(3,4-epoxytetrahydrodicyclopentadien-8-yl)-äther, (3,4-Epoxytetrahydrodicyclopentadien-8-yl)-glycidyläther, epoxidierte Polybutadiene oder Mischpolymerisate von Butadien mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen, wie Styrol oder Vinylacetat, Verbindungen mit zwei Epoxycyclohexylresten, wie Diäthylenglykol-bis-(3,3-epoxycyclohexan-carboxylat), Bis-3,4-(epoxycyclohexylmethyl)-succinat, 3,4-Epoxi-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxi-6'-methyl-cyclohexan-carboxylat und 3,4-Epoxihexahydrobenzal-3',4'-epoxycyclohexan-1',1'-dimethanol.

Weitere erfindungsgemäß einzusetzende Materialien sind Polyglycidylester, wie diejenigen, die man durch Umsetzen einer Dicarbonsäure oder durch Umsetzen von Cyanursäure mit Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin in Gegenwart eines Alkalis erhält. Derartige Polyester können sich von aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure oder Adipinsäure und insbesondere von aromatischen Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure oder Terephthalsäure, ableiten. Diglycidyladipat, Diglycidylphthalat und Triglycidylisocyanurat können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Polyglycidyläther, wie diejenigen, die man durch Veräthern eines zweiwertigen oder mehrwertigen Alkohols, eines Diphenols oder eines Polyphenols mit Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin in Gegenwart eines Alkalis erhält, werden vorzugsweise eingesetzt. Diese Verbindungen können sich von Glykolen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,6-Hexantriol, Glycerin und insbesondere von Diphenolen oder Polyphenolen, wie Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Phenolphthalein, Phenol-formaldehyd-Kondensationsprodukten der Art der

- Novolake, 1,4-Di-hydroxynaphthalin, Dihydroxy-1,5-naphthalin, Bis-(hydroxy-4-phenyl)methan, Tetrahydroxyphenyl-1,1,2,2-äthan, Bis(hydroxy-4-phenyl)methylphenylmethan, die Bis(hydroxy-4-phenyl)tolylmethane, Dihydroxy-4,4'-diphenyl, Bis(hydroxy-4-phenyl)sulfon und insbesondere Bis-(hydroxy-4-phenyl)2,2-propan oder die Kondensationsprodukte eines Phenolsä
- mit einem Aldehyd oder einem Keton. In letzterem Fall handelt es sich um Epoxyharze mit zwei oder mehreren Epoxygruppen und ggf. mit freien Hydroxylgruppen. Unter ihnen eignen sich insbesondere die Epoxyharze, die aus Polyphenolen hergestellt wurden und unter der Handelsbezeichnung
- 10 NOVOLAK-Harze vertrieben werden, die Polykondensationsprodukte eines Phenols mit Formol sind. Die erhaltenen Epoxyharze werden durch die folgende Formel wiedergegeben:



- Ferner sind geeignet Polyglycidyläther von Diphenolen, die durch Ver-
- 15 esterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxycarbonsäure mit einem Mol eines Dihalogenalkans oder Dihalogendialkyläthers erhalten wurden (vgl. GB-PS 1 017 612), aus Polyphenolen, die durch Kondensation von Phenolen und langkettigen, mindestens 2 Halogenatome enthaltenden Halogenparaffinen erhalten wurden
- 20 (vgl. GB-PS 1 024 288). Weiterhin seien genannt: Polyepoxidverbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen und Epichlorhydrin, z.B. N-Di-(2,3-epoxypropyl)-anilin, N,N'-Dimethyl-N,N'-diepoxypropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, N,N'-Tetra-

epoxypropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, N-Diepoxypropyl-4-aminophenylglycidäther (vgl. die GB-PS 772 830 und 816 923).

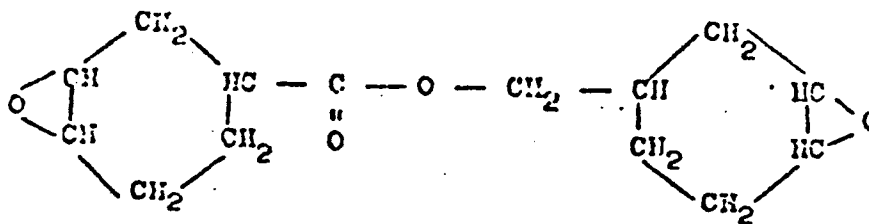
Außerdem kommen infrage: Glycidylester mehrwertiger aromatischer und cycloaliphatischer Carbonsäuren, bei-

- 5 spielsweise Phthalsäurediglycidyl mit mehr als 5,5 Epoxid-äquivalenten pro kg und Glycidylester von Umsetzungsprodukten aus 1 Mol eines aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids und 1/2 Mol eines Diols bzw. 1/n Mol eines Polyols mit n-Hydroxylgruppen oder Hexahydrophthal-
- 10 säurediglycidylester, die gegebenenfalls durch Methylgruppen substituiert sein können.

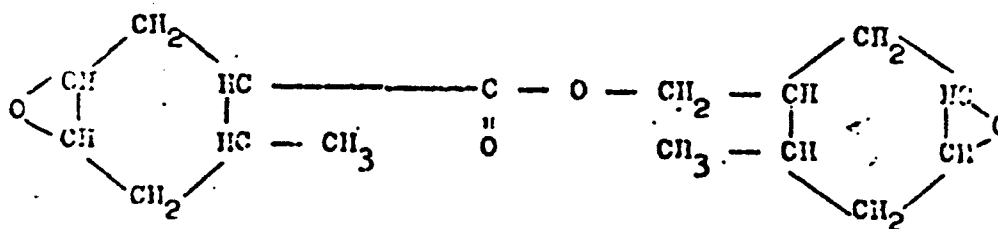
Weiterhin seien aufgeführt Glycidylverbindungen auf der Basis anorganischer Säuren, wie z.B. Triglycidylphosphat, Glycidyläther von Hydroxyphenylphosphorsäureester, Digly-

- 15 cidylcarbonat, Tetraglycidyltitanat, ferner Epoxialkylphosphin-oxide (DT-AS 1 943 712).

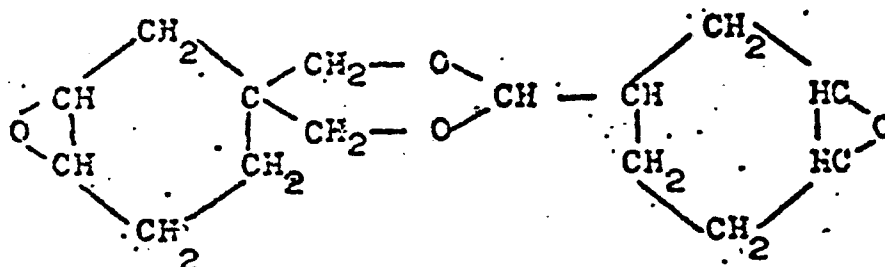
Geeignet sind auch cycloaliphatische Epoxidverbindungen. Z. B. können die Verbindungen der folgenden Formeln erwähnt werden:



- 20 (= 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat),

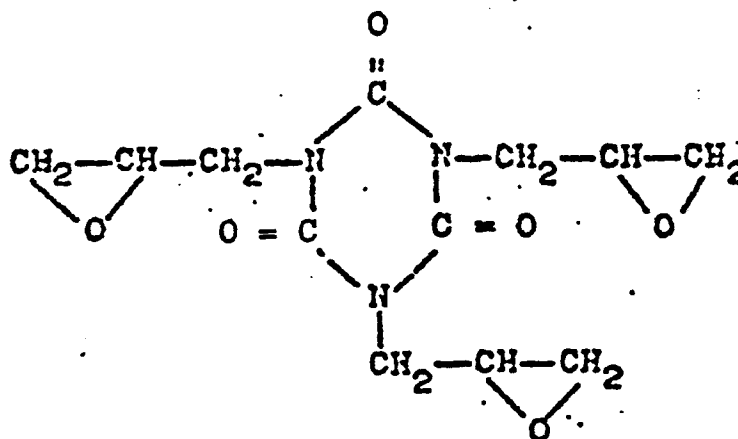


(= 3,4-Epoxi-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxi-6'-methylcyclohexancarboxylat) und

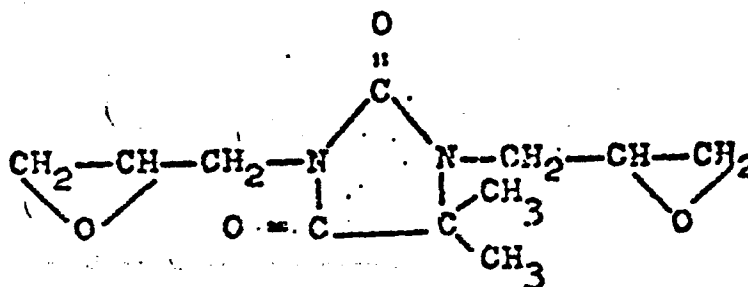


(=3,4-Epoxihexahydrobenzal-3',4'-epoxicyclohexan-1',1'-di-
5 methanol.

Besonders geeignete heterocyclische Epoxidverbindungen sind das Triglycidylisocyanurat der folgenden Formel

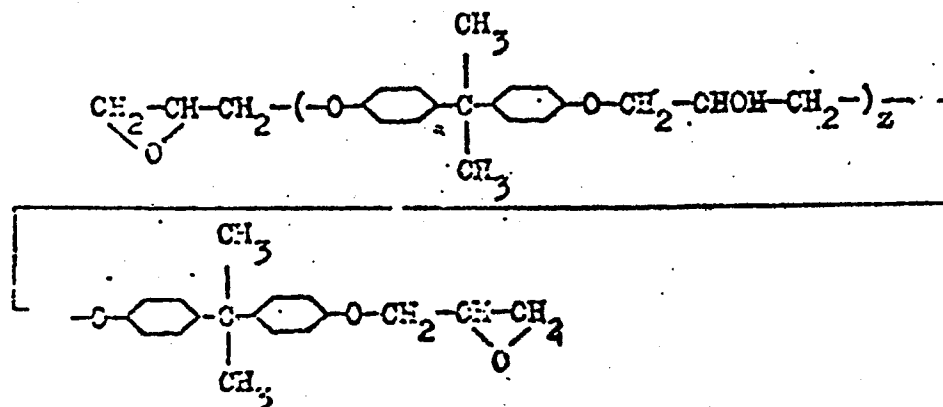


als auch das N,N'-Diglycidyl-dimethylhydantoin der folgenden
10 Formel



Es ist ferner möglich, Mischungen derartiger cycloaliphatischer und/oderheterocyclischer Epoxidverbindungen zu verwenden.

Andere bevorzugte Verbindungen sind die Polyglycidyläther von Bis-(p-hydroxyphenyl)-dimethylmethan (Bis-phenol A), die der folgenden Durchschnittsformel entsprechen:



- 5 worin z eine ganze oder gebrochene kleine Zahl im Bereich von 0 bis 2 bedeutet.

Weitere geeignete Diepoxide sind beispielsweise: Glycerin-diglycidyläther, Diglycidyl-N,N'-äthylenharnstoff, Diglycidyl-N,N'-propylenharnstoff, N,N'-Diglycidyl-harnstoff, N,N'-Diglycidyl-dimethylharnstoff, sowie Oligomere dieser Verbindungen, Di-, Tri- oder Tetraglycidyl-acetylen-diharnstoff, sowie Oligomere dieser Verbindungen. Weitere Epoxide, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, können zum Beispiel Houben-Weyl, herausgegeben von Eugen Müller, 1963 Band XIV/2, Seiten 462-538 entnommen werden.

- 1 5 Beispiele geeigneter Monooxetane sind: Trimethylenoxid, 3,3-Dimethyloxetan, 3,3-Diäthyloxetan, 3,3-Dipropyloxetan, 3,3-Dibutyl-oxetan, 3-Methyl-3-dodecyl-oxetan, 3-Äthyl-3-stearyl-oxetan, 3,3-Tetramethylen-oxetan, 3,3-Pentamethylen-oxetan, 2,6-Dioxaspiro(3,3)-heptan, 3-Methyl-3-phenoxyethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-phenoxyethyl-oxetan, 3-Methyl-3-chlor-
- 20

methyl-oxetan, 3-Äthyl-3-chlormethyl-oxetan, 3-Butyl-3-chlor-
 methyl-oxetan, 3-Dodecyl-3-chlormethyl-oxetan, 3-Stearyl-3-
 chlormethyl-oxetan, 3-Methyl-3-brommethyl-oxetan, 3-Äthyl-
 3-brommethyl-oxetan, 3-Propyl-3-brommethyl-oxetan, 3-Dodecyl-
 5 3-brommethyl-oxetan, 3,3-Bis-chlormethyl-oxetan, 3,3-Bis-
 brommethyl-oxetan, 3-Methyl-3-hydroxymethyl-oxetan, 3-Äthyl-
 3-hydroxymethyl-oxetan, 3-Amyl-3-hydroxymethyl-oxetan, 3,3-
 Bis-hydroxymethyl-oxetan, sowie Äther, Ester, Urethane dieser
 Hydroxy-oxetane, wie z.B. 3-Äthyl-3-methoxymethyl-oxetan,
 10 3-Äthyl-3-butoxymethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-dodecyclooxymethyl-
 oxetan, 3-Äthyl-3-acetoxymethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-stearoyloxy-
 methyl-oxetan, 3-Äthyl-3-N-methyl-carbamoylmethyl-oxetan,
 3-Äthyl-3-N-chloräthyl-carbamoylmethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-N-
 phenylcarbamoylmethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-N-dichlorphenyl-
 15 carbamoylmethyl-oxetan, 3-Äthyl-3-N-stearylcarbamoylmethyl-
 oxetan, 3,3-Bis-phenoxy-methyl-oxetan, 3,3-Bis-(4-chlor-
 phenoxy-methyl)-oxetan, 3,3-Bis-(2,4-dichlorphenoxy-methyl)-
 oxetan, 3,3-Bis-carbamoylmethyl)-oxetan, 3-Phenoxy-methyl-
 3-carbamoylmethyl-oxetan. Weitere geeignete Oxetane können
 20 beispielsweise der Deutschen Auslegeschrift 1 668 900,
 Kolonne 3 und 4 entnommen werden.
 Selbstverständlich können auch die Oxetan-Analogen der
 weiter oben aufgeführten Glycid-Derivate eingesetzt werden,
 z.B. 3-Äthyl-3-acryloxy-oxetan, 3-Äthyl-3-methacryloxy-
 25 oxetan, 3-Methyl-3-trichloracetoxy-oxetan, 3-Methyl-3-β-
 cyanäthoxymethyl-oxetan, 3-Äthyl-β-cyanäthoxymethyl-oxetan, 3-
 Äthyl-3-phenoxy-methyl-oxetan.

Unter den erfindungsgemäß einsetzbaren Di- und Polyoxetanen
 sind von besonderer Bedeutung die Umsetzungsprodukte von
 30 3-Alkyl-3-hydroxymethyl-oxetanen mit Di- und Polycarbon-
 säuren, sowie mit Di- und Polyisocyanaten. Auch die sich
 von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen
 Diolen und Polyolen ableitenden Di- und Polyäther der
 Hydroxy-oxetane sind sehr gut geeignet, ferner Bis-oxetanyl-
 35 ester (DT-AS 1 907 117),

ebenso Phosphorsäureester und Phosphorigsäureester, wie Tris-(3-methyloxetanylmethyl)-phosphit, Tris-(3-äthyl-oxetanylmethyl)-phosphit, Tris-(3-äthyl-oxetanylmethyl)-phosphat.

Ganz besonders bevorzugt sind hydrophobe, wasserunlösliche, sowie
5 flüssige Mono- und Polyepoxide, wie z. B. Polyglycidyläther mehrwertiger Phenole, insbesondere aus Bisphenol A; Polyepoxidverbindungen auf der Basis von aromatischen Aminen, insbesondere Bis(N-epoxypropyl)-anilin, N, N'-Dimethyl-N, N'-diepoxypropyl-4, 4'-diamino-diphenylmethan und N-Diepoxypropyl-4-amino-phenylglycidyläther; Poly-
10 glycidylester aus aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Hexahydrophthalsäurediglycidylester bzw. Phthalsäurediglycidylester mit mehr als 5,5 Epoxidäquivalenten/kg sowie Phosphorsäuretriglycidylester, 3-Äthyl-3-hydroxymethyl-oxetan u. dessen Ester,
15 Äther und Urethane, Glycid, Epichlorhydrin, Trichlorbutenoxid.
Diese Produkte lassen sich im Rahmen der Polyurethan-technologie besonders einfach verarbeiten und liefern Polyurethan-polysulfonsäureester besonders guter Wasser- und Feuchtigkeitsbeständigkeit.

Bei der Durchführung der Reaktion zwischen Isocyanatosulfonsäure und Oxiran bzw. Oxetan sind in der Regel keine Katalysatoren erforderlich, da die Anlagerung der Sulfonsäuregruppe an den Oxiranring bzw. Oxetanring auch bei Raumtemperatur in der Regel mit hinreichender Schnelligkeit erfolgt. Es kann jedoch zweckmäßig sein, die Addition der dabei entstehenden Hydroxygruppen mit der Isocyanatgruppe zu katalysieren. Hierzu können die üblichen in der Polyurethanchemie
25 gängigen Katalysatoren verwendet werden, z.B.:

Tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyläthylen-diamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylamino-äthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzyl-amin, Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzyl-amin, Pentamethyldiäthylentriamin, N,N-Di-methylcyclohexyl-amin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-6-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisen-
10 de tertiäre Amine sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanol-amin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Sili-
15 zium-Bindungen, wie sie z.B. in der DT-PS 1 229 290 beschrie-ben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin, 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Na-
20 triumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine, 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)phenol, Aluminiumalkoholate und Triphenylphosphin können als Kata-lysatoren eingesetzt werden.

25 Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat,
30 Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutyl-zinn-maleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponente a), eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden tert. Amine geringer Alkylierbarkeit, sowie metallorganische Verbindungen. Es sollte in jedem Fall dafür Sorge getragen werden, daß die Katalysatoren nicht durch die Sulfonsäureestergruppen zu früh alkyliert und dadurch unwirksam werden. Andererseits kann eine solche "Vernichtung" des Katalysators am Ende der Reaktion durchaus erwünscht sein und trägt zur Stabilität des Reaktionsprodukts bei. Selbstverständlich können neben Di- bzw. Polyepoxiden auch unterschüssige Mengen üblicher Epoxihärter mitverwendet werden, beispielsweise Amine, die mindestens 2 Wasserstoffatome, die direkt an den Stickstoff gebunden sind, enthalten, beispielsweise aliphatische und aromatische, primäre und sekundäre Amine wie Mono- und Dibutylamin, p-Phenylendiamin, Bis(p-aminophenyl)-methan, Äthylendiamin, N,N-Diäthyl-äthylendiamin, Diäthylentriamin, Tetra(hydroxyäthyl)-diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Piperidin, Guanidin und Guanidinderivate wie Phenylguanidin und Diphenylguanidin, Dicyandiamid, Anilinformaldehydharze, Polymere von Amino-styrolen und Polyaminoamiden, beispielsweise jene, die aus aliphatischen Polyaminen und dimerisierten oder trimerisierten ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden, mehrwertige Phenole, beispielsweise Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Phenyl-Aldehydharze und ölmodifizierte Phenol-Aldehydharze, Reaktionsprodukte von Aluminiumalkoholaten oder -phenolaten mit tautomer

- 26 -

- reagierenden Verbindungen der Acetoessigsäureesterart, Friedel-Crafts-Katalysatoren, beispielsweise AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 und deren Komplexe mit organischen Verbindungen, Phosphorsäure und Polycarbonsäuren und deren Anhydride, beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Hexachlorendomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydride oder Endeomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydride oder deren Mischungen oder Maleinsäure- oder Bernsteinsäureanhydride.
- 10 Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulatoren und Schaumstabilisatoren) mitverwendet werden. Als Emulatoren kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin infrage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von
- 1 5 polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.
- Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Polyäthersiloxane infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymer aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z. B. in der
- 20 US-PS 2 764 565 beschrieben. Diese Zusatzstoffe werden bevorzugt zu 0,20 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingesetzt.
- 25 Die praktische Durchführung des Verfahrens auf der Basis der genannten Ausgangsstoffe ist denkbar einfach und unterscheidet

sich nicht von den in der Polyurethan-Chemie üblichen und dem Fachmann bekannten Verfahrensweisen. Das Epoxyd bzw. Oxetan ist im Hinblick auf die praktische Verfahrensdurchführung sozusagen als Polyolkomponente anzusehen, da es als Monoepoxyd
5 bifunktionell gegenüber einer Isocyanatsulfonsäure reagiert.

Im einfachsten Fall wird die Isocyanatosulfonsäure mit dem Epoxyd bzw. Oxetan gemischt, worauf bereits bei Raumtemperatur die Polyaddition stattfindet und ein Polymer gebildet wird. Diese Arbeitsweise kommt insbesondere dann in Betracht, wenn ansulfonierte flüssige Polyisocyanate oder
10 flüssige NCO-Präpolymere eingesetzt werden. Zur Herstellung von Schaumstoffen werden dem Reaktionsgemisch zusätzlich Katalysatoren und Treibmittel zugesetzt, wobei auch Wasser zur Ingangsetzung der Schaumbildungsreaktion mit eingesetzt
15 werden kann.

Werden feste, pulverförmige Isocyanatsulfonsäuren eingesetzt, so muß sichergestellt sein, daß das Reaktionsgemisch während der Reaktion homogen wird, d.h., daß die Isocyanatosulfonsäure sich während der Reaktion auflöst. Ist dies nicht der
20 Fall, so muß in Gegenwart von Wasser oder polaren Lösungsmitteln oder auch bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Isocyanatosulfonsäure zunächst mit einem Polyol, insbesondere einer der in der PU-Chemie üblichen Polyäther- oder Polyester-
25 Komponenten unter Rühren und gegebenenfalls äußerer Wärmezufuhr zu einem ganz oder weitgehend homogenen NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren umgesetzt und erst dann das Epoxyd bzw. Oxetan zugegeben.

Nach einer anderen, ebenfalls bevorzugten Arbeitsweise wird die
30 feste Polyisocyanatosulfonsäure, welche in üblichen Polyisocyanaten dispergiert sein kann, mit dem Gemisch aus Polyhydroxyverbindungen und Epoxid bzw. Oxetan zu einer Dispersion ver-

mischt. Sobald die Reaktion in Gang kommt, geht die Sulfonsäure in Lösung.

Die Mengenverhältnisse zwischen den Reaktionskomponenten können innerhalb weiter Grenzen variiert werden, wobei jedoch stets zu berücksichtigen ist, daß als Reaktionsprodukt ein hochmolekulares Polyurethan entstehen soll, welches im wesentlichen frei von NCO-Gruppen ist. Zur Berechnung der erfindungsrelevanten NCO-Gruppen-Äquivalente sind zunächst von den in Form der Isocyanate eingesetzten NCO-Gruppen-Äquivalenten die Äquivalente aller zerewitinoff-aktiven Ko-reaktanten abzuziehen, einschließlich der OH-Gruppen, die gegebenenfalls durch Hydroxyoxirane bzw. Hydroxioxetane in die Reaktion eingebracht werden. Wesentlich ist also der Gehalt an NCO-Gruppen des formal aus der Summe aller Isocyanate und der Summe aller Zerewitinoff-aktiven Ko-reaktanten (meist Polyole) entstandenen Präpolymeren, unabhängig davon, ob ein solches Präpolymer tatsächlich in einem ersten Reaktionsschritt ganz oder teilweise gebildet wird, oder ob die Reaktion mit der Epoxid-Komponente im one-shot-Verfahren durchgeführt wird.

Das Äquivalent-Verhältnis der so berechneten NCC-Gruppen zu den SO_3H -Gruppen soll zwischen 0,1 und 1,99 liegen. Vorzugsweise beträgt dieses Verhältnis jedoch 0,2 - 1. Der untere Bereich ist realisiert, wenn praktisch ausschließlich Isocyanatsulfonsäuren eingesetzt werden und außerdem Polyhydroxyverbindungen mitverwendet werden. Der obere Bereich ist realisiert entweder wenn in Abwesenheit zusätzlicher Polyole oder anderer zerewitinoff-aktiver Verbindungen gearbeitet wird, oder wenn übliche nichtsulfonierte Isocyanate zu einem größeren Anteil miteingesetzt werden und eine ungefähr äquivalente Menge an Polyolen mitverwendet wird. Liegt das $\text{NCO}/\text{SO}_3\text{H}$ -Verhältnis über 1, so ist die Mitverwendung von zerewitinoff-aktiven Verbindungen in der Rezeptur obligatorisch, und zwar in dem Maße, wie das Verhältnis 1 überschreitet. Ein Verhältnis von 1,8 erfordert also mindestens 0,8 Äquivalente an Polyol oder dergleichen.

Zur Berechnung der erfindungsrelevanten Epoxi-Gruppen-Äquivalente sind in analoger Weise zunächst die Äquivalente etwaiger mitverwendeter Epoxid-Härter abzuziehen. Primäre und sekundäre Amine reagieren im Regelfall mit der Isocyanatgruppe schneller als mit der Epoxigruppe, sie sind daher nur dann als Epoxihärter zu rechnen, wenn sie entweder von vornherein separat der Epoxidkomponente zur Modifizierung zugesetzt werden, oder wenn sie nach erfolgter Reaktion der NCO-Gruppen dem Reaktionsansatz zum Schluß zugefügt werden.

Das Äquivalentverhältnis Epoxigruppen zu SO_3H -Gruppen soll 0,2-5, vorzugsweise 0,5-2 betragen. Dies bedeutet, daß im Extremfall nur 20 % der insgesamt vorliegenden Sulfonsäuregruppen verestert werden, beispielsweise wenn ein ionisches, Sulfonatgruppen tragendes Produkt gewünscht wird und die Reaktion mit dem Epoxid nur einer Teilhydrophobierung oder der Erhöhung des Verzweigungsgrades dienen soll. Andererseits kann selbstverständlich die Epoxikomponente im Überschuß eingesetzt werden, beispielsweise um eine quantitative Veresterung zu gewährleisten, um freie Epoxigruppen in das Polymer einzuführen (z.B. zur Erzielung optimaler Haftung bei Beschichtungsmaterialien oder auch um freie Epoxide als Weichmacher oder Haftvermittler im Polymeren zu haben). Schließlich kann es auch erwünscht sein, eine Reaktion freier Epoxidgruppen mit freien Isocyanatgruppen oder eine Trimerisierung im Anschluß an die erfindungsgemäße Umsetzung als Hitzehärtungsschritt zur Endvernetzung durchzuführen. Vorzugsweise wird man bei einem NCO/ SO_3H -Verhältnis über 1 auch ein Epoxid/ SO_3H -Verhältnis über 1 wählen.

Die Reaktion kann in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Wenn die Anwesenheit von Lösungsmitteln nicht stört, so ist es zweckmäßig, zunächst die Isocyanat- und die Polyolkomponenten zu einem höhermolekularen Präpolymeren umzusetzen, welches z.B. ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5000 bis 20 000 aufweist und in einem oder mehreren Lösungsmitteln gelöst werden kann. Zur Herstellung einer Beschichtung wird

- 30 -

dann die Epoxikomponente, die ebenfalls in einem Lösungsmittel gelöst sein kann, mit der Lösung des Präpolymeren vereint, die Lösung aufgetragen und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Gleichzeitig bzw. anschließend erfolgt die Umsetzung gemäß Erfindung auf dem Substrat.

- 5 Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ester, Halogenkohlenwasserstoffe, ggf. in Mischung mit Kohlenwasserstoffen, Dimethylformamid. Vorzugsweise wird die Reaktion in Abwesenheit üblicher Lösungsmittel durchgeführt oder in Anwesenheit sehr geringer Mengen apolarer Lösungsmittel, mit denen die Isocyanatsulfonsäure stabilisiert ist oder in Anwesenheit flüssiger Weichmacher.
- 10 Das Verfahren eignet sich besonders für die Technologien des Gießens, Reaktions-Spritzgießens (RIM-Technologie), sowie für die Herstellung von Schaumstoffen.

- Für die Herstellung von Schaumstoffen bzw. mikrozellularen Werkstoffen und Formteilen sind verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens von besonderer Bedeutung:
- 15 Es können beispielsweise teilsulfonierte flüssige Polyisocyanate eingesetzt werden, wie z.B. sulfonierte Phosgenierungsprodukte der Anilin-Formaldehyd-Kondensation. Das Polyisocyanat ist dann homogen flüssig und kann wie üblich verarbeitet werden.
- 20

- Es können auch Dispersionen fester sulfonierter Polyisocyanate in nicht sulfonierten flüssigen Polyisocyanaten eingesetzt werden, wie sie beispielsweise bei der partiellen Sulfonierung von Toluylen-diisocyanat anfallen. Sind solche Dispersionen
- 25 sedimentationsstabil, z.B. nach Zerkleinerung der dispergierten Phase in einem Mahlgerät, so können sie wie flüssige Polyisocyanate gehandhabt werden. Nicht sedimentationstabile Dispersionen können z.B. unmittelbar vor der Verschäumung durch Zusatz eines Epoxids oder Oxetans unter Reaktion in Lösung gebracht und dann mit der Polyhydroxy-Komponente verschäumt werden.
- 30

den. Man kann aber auch im one-shot-Verfahren die Dispersion unmittelbar mit Polyol und Epoxid, bzw. Oxetan sowie den üblichen Zusatzkomponenten unter Verschäumung zur Reaktion bringen.

- 5 Sofern als Polyisocyanatkomponente ausschließlich Polyisocyanat-sulfonsäuren eingesetzt werden, können diese beispielsweise wie Füllstoffe trocken dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Günstiger ist es, das feste Polyisocyanat mit der flüssigen Polyol-Komponente anzupasten und dann mit Treibmittel und
10 Epoxid zur Reaktion zu bringen. Man kann auch das Polyisocyanat in der Epoxidkomponente unter Reaktion lösen und dann mit den übrigen Komponenten mischen.

- Gegenüber anderen, bekannten Reaktionen zwischen Polyisocyanaten und Polyepoxiden ist besonders hervorzuheben, daß die er-
15 findungsgemäße Umsetzung bereits bei 0-30°C, insbesondere bei Raumtemperatur vor sich geht. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches führt zu starker Beschleunigung der Reaktion und ist daher nur erforderlich, falls eine entsprechend rasche Umsetzung gewünscht wird. Selbstverständlich ist es
20 möglich, jedoch keinesfalls notwendig, bei Temperaturen oberhalb 80°C bis zu etwa 150°C zu arbeiten. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei 20 - 60°C, wobei die Temperatur während der Reaktion um etwa 10-80°C ansteigt.

- Als Reaktionspartner für feste sulfonierte Polyisocyanate sind
25 ganz besonders polare Hydroxy-Verbindungen, wie Polyäther und Polyester, welche Oxyäthylen-Einheiten enthalten, geeignet. Besonders geeignete Oxirane bzw. Oxetane sind solche, welche zusätzlich freie Hydroxy-Gruppen enthalten, wie Glycid und
30 3-Alkyl-3-hydroxymethyl-oxetan. Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, ein monosulfoniertes Diisocyanat, wie sulfoniertes Toluylen-

- 5 diisocyanat oder sulfoniertes Diisocyanato-diphenylmethan mit ungefähr der äquivalenten Menge Glycid oder 3-Äthyl-3-hydroxymethyl-oxetan umzusetzen und für zusätzlich eingesetzte Polyhydroxyverbindungen eine etwa äquivalente Menge an üblichen Polyisocyanaten zuzugeben.

- 10 Wegen der guten Haftung der erfindungsgemäßen Polymeren auf Oberflächen der verschiedensten Art, insbesondere polaren Oberflächen, ist die Mitverwendung von anorganischen Füllstoffen häufig vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffe sind Kreide, Talkum, Dolomit, Gips, Ton, Anhydrit, Quarzmehl, Aluminium-oxidhydrat, Calcium-Aluminium-silikate, Zement, Glas in Form von Faser, Pulver oder Kügelchen. Weitere Füllstoffe anorganischer und organischer Art können z.B. der DT-OS 2 359 609 entnommen werden.

- 15 Zur Herstellung von Schaumstoffen werden die üblichen Treibmittel mitverwendet wie Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe. Es kann aber auch mittels Kohlendioxid (z.B. durch Mitverwendung von Wasser zur Rezeptur) oder mittels gelöster Gase, z.B. Pressluft geschäumt werden.

- 20 Die Verfahrensprodukte finden Verwendung in den üblichen, für kompakte oder zellige Elastomere, Weichschäume, Halbhartschäume und Hartschäume bekannten Anwendungsgebieten, insbesondere dann, wenn hohe Anforderungen an die Vernetzungsdichte, das Brandverhalten oder die Abbaubarkeit gestellt werden. So eignen sich die nach dem Verfahren der Erfindung
25 erhältlichen Produkte beispielsweise zur Herstellung von Polstermaterialien, Matratzen, elastischen Unterlagen, Autositzen, Dämpfungsmaterialien, Stoßabsorbern, Konstruktionswerkstoffen, schalldämmenden Isolierungen, feuchtigkeitsaufnehmenden Materialien, z.B. im Hygienesektor, als Substrate
30 zur Pflanzenaufzucht sowie für den Wärme- und Kälteschutz.

Beispiele:

A) Herstellung von Präpolymeren mit endständigen NCO-Gruppen

- 5 I: 700 g (0,35 Mol) eines auf Propylenglykol(1,2) gestarteten Polypropylenätherglykols der OH-Zahl 56 werden mit 150 g (0,455 Mol) toluolfeuchtem Uretdion der Diisocyanatotoluol-sulfonsäure (hergestellt aus Toluylendiisocyanat, Isomerengemisch 2,4 : 2,6 = 80 : 20), entsprechend 115,5 g Trockensubstanz bei Raumtemperatur innig vermischt.
- 10 Die Suspension wird 12 Stunden gerührt, wobei die Temperatur von 25°C auf 41°C ansteigt und der größte Teil des Isocyanats unter Reaktion in Lösung geht. Nach 4 Stunden Rühren bei 70-76°C ist ein klares viskoses NCO-Präpolymer entstanden. Nach Zusatz
- 15 von 85 g Tris-chloräthylphosphat beträgt die Viskosität bei Raumtemperatur 65 000 cP. 89 g des Produkts enthalten 0,02 Val NCO und 0,043 Val SO₃H.
- II:E wird wie unter I. verfahren, jedoch unter Verwendung von 500 g des dort beschriebenen Polyäthers, 165 g (entsprechend 127 g Trockensubstanz) des Uretdions der Diisocyanatotoluolsulfonsäure
- 20 (Molverhältnis 1 : 2) und 66,5 Tris-chloräthylphosphat. Viskosität bei Raumtemperatur: 40 000 cP. 58 g des Produkt enthalten 0,04 Val NCO und 0,04 Val SO₃H.
- III: 132 g (0,05 Mol) eines Adipinsäure-Diäthylenglykol-Polyesters mit endständigen OH-Gruppen werden mit 100 g (0,3 Mol) toluolfeuchtem Uretdion der Diisocyanatotoluolsulfonsäure, entsprechend
- 25 76 g Trockensubstanz bei 60°C vermischt. Innerhalb von 12 Stunden wird das Gemisch unter Rühren langsam bis 95°C erwärmt, wobei ein zähviskoses estermodifiziertes Diisocyanat gebildet wird.

Beispiel 1:

89 g I und 6,8 g des Bis-glycidyläthers von Bisphenol A werden bei 30°C in einer silikonisierten Blechschale sehr rasch innig vermischt, wobei die Viskosität stark ansteigt. Nach 5 Minuten ist ein klares vernetztes Elastomer entstanden, das zunächst noch eine gewisse Plastizität aufweist. Nach 2 Stunden ist die Oberfläche trocken und das Produkt nicht mehr eindrückbar.

Beispiel 2:

89 g I und 2,9 g 1,2-Butenoxid werden vermischt. Nach 24 Stunden werden der viskosen Masse 0,5 g Triäthylamin zugesetzt. Man erhält ein spachtelbares Produkt, daß z. B. als Fugenvergußmasse oder Dichtungsmasse eingesetzt werden kann. Im Verlauf einiger Wochen wird eine sehr schwach vernetzte elastische, jedoch noch plastisch eindrückbare Masse erhalten.

Beispiel 3:

89 g I und 4,7 g 3-Äthyl-3-hydroxymethyloxetan werden vermischt. Innerhalb von 24 Stunden nimmt die Viskosität sehr stark zu, die Masse bleibt jedoch plastisch. Nachheizen bei 50-100°C führt zu einem sehr weichen, klebrigen, plastisch verformbaren Elastomer.

Beispiel 4:

89 g I und 40,8 g einer 50-proz. Lösung des Bis-glycidyläthers von Bisphenol A in Tris-chloräthyl-phosphat werden bei Raumtemperatur vermischt. Im Gegensatz zu Beispiel 1 ist das Gemisch nach 15 Minuten noch fließend. Eine Stunde später ist ein vernetztes Elastomer entstanden.

Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch unter Verwendung von 27,2 g der 50-proz. Epoxidlösung. Das Elastomer ist gegenüber dem nach Beispiel 4 erhaltenen wesentlich härter und stärker vernetzt.

5 Beispiel 6:

58 g II und 6,8 g des Bis-glycidyläthers von Bisphenol A werden bei Raumtemperatur vermischt. Nach 10 Minuten liegt noch ein fließfähiges Gemisch vor; nach 30 Minuten ist ein Elastomer entstanden, das zunächst noch eine gewisse Plastizität aufweist. Nach 6 Stunden ist das Produkt nicht mehr

10 deformierbar.

Eine Probe des Elastomeren wird 3 Monate unter Wasser gehalten. Geringe Anteile lösen sich in Wasser; das Elastomer bleibt nahezu unverändert. Die Quellung ist gering, Abbau konnte nicht beobachtet werden.

Beispiel 7:

- 15 Beispiel 3 wird wiederholt jedoch unter Verwendung von 58 g II anstelle von I. Es wird ein sehr weiches, kaum klebriges vernetztes Elastomer erhalten.

Beispiel 8:

- Es wird gemäß Beispiel 4 verfahren, jedoch unter Verwendung von 58 g II anstelle von I. Nach 1 Stunde ist das Gemisch noch fließfähig. Nach 24 Stunden
20 ist ein sehr weiches klares Elastomer entstanden.

Beispiel 9:

30 g III werden bei 90°C mit einem Gemisch aus 3 g des Bis-glycidyläthers von Bisphenol A und 2 g Epichlorhydrin verrührt. Innerhalb einer Minute entsteht ein hartes vernetztes Elastomer.

5 Beispiel 10:

30 g III werden bei 80°C mit 3,6 g Epichlorhydrin verrührt. Innerhalb von 48 Stunden entsteht eine plastische Masse, die als Kitt und Dichtungsmasse verwendet werden kann.

Beispiel 11.

- 10 Komponente A: 100g (0,05Mol) eines auf Propylenglykol gestarteten linearen Polyäthers vom Molekulargewicht 2000, der 80% Propylenoxid und endstündig 20% Äthylenoxid enthält, werden mit 11,6g (0,1-Mol) 5-Hydroxymethyl-3-äthyl-oxetan gemischt und als Katalysator 2g Dabco 331V zugesetzt.
- 15 Komponente B: 25,4g (0,1Mol) Uretdion der der Diisocyanatotoluolsulfonsäure (hergestellt aus Toluylendiisocyanat, Isomerengemisch 2,4 : 2,6 = 80 : 20), 8,7g (0,05Mol) Toluylendiisocyanat und 4g Toluol werden zu einer Paste vermischt.
- 20 Die auf 60°C erwärmte Komponente A wird mit Komponente B innig vermischt. In dem flüssigen Gemisch geht die Isocyanatosulfonsäure zunehmend in Lösung. Nach 15 Minuten fließt das Gemisch nicht mehr. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur ist ein schwach trübes, völlig klebfreies Elastomer entstanden.
- 25 Die Aushärtung läßt sich stark beschleunigen, wenn das Gemisch bei 100°C nachgeheizt wird.

Um ein völlig transparentes Elastomer zu erhalten ist es zweckmäßig, die Isocyanatosulfonsäure vor der Umsetzung auf eine Teilchengröße von max. 100 μ m zu mahlen und eine geringe Menge (3-10 g) Triäthylphosphat der Komponente B zuzusetzen.

Verwendung eines Polyäthers mit höherem Gehalt an Äthylenoxid führt ebenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion.

Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 11 verfahren, jedoch unter Verwendung von 7,2 g (0,1 Mol) Glycid anstelle des Oxetans. Das erhaltene Elastomer entspricht dem gemäß Beispiel 11 erhaltenen.

Beispiel 13

Komponente A: wie Beisp. 11, jedoch 0,2 g Zinndioctoat als Katalysator anstelle von Dabco 33bV.

Komponente B: wie Beisp. 11.

Die beiden Komponenten werden bei Raumtemperatur innig vermischt. Die Temperatur steigt auf 380°C. Nach 60 Minuten fließt das Gemisch nicht mehr. Das erhaltene Elastomer ist etwas weicher als das gemäß Beispiel 11 erhaltene und geringfügig klebrig.

Beispiel 14

Komponente B gemäß Beispiel 11 wird zunächst mit dem in Beispiel 11, Komponente A beschriebenen Polyäther innig vermischt, wobei unter schwacher Erwärmung eine weiße Paste entsteht. Diese wird mit 11,6 g 3-Hydroximethyl-3-äthyl-oxetan und 2 g Dimethylbenzylamin vermischt. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 160°C ausgeheizt. Man erhält ein transparentes klebfreies Elastomer.

- 38 -

Beispiel 15

5 Komponente A: 184,5 g (0,3 Mol) eines linearen Polyäthylen-glykol-polyäthers vom Molgewicht 615 werden mit 29 g (0,25 Mol) 3-Hydroximethyl-3-äthyl-oxetan gemischt.

Komponente B: 63,5 g (0,25 Mol) Uretidion der Diisocyanato-toluolsulfonsäure, 52,2 g (0,3 Mol) Toluylendiisocyanat und 20 g Toluol werden vermischt, wobei eine Suspension entsteht.

10 Komponente A wird auf 40°C erwärmt und mit Komponente B vermischt. Die Temperatur steigt rasch auf 85°C und es entsteht eine klare Mischung. 8 Minuten nach Vereinigung der Komponenten ist die Polyaddition so weit fortgeschritten, daß die Mischung hochviskos geworden ist. Nach 15 Minuten ist ein ver-

15 netztes Polyurethan entstanden. Das gebildete Duromere ist hart, zäh und klar durchsichtig.

Wasserlagerung bewirkt reversible Erweichung, jedoch tritt nur geringfügige Quellung und kein hydrolytischer Abbau ein.

Beispiel 16.

20 Komponente A: wie in Beispiel 15

Komponente B: wie in Beispiel 15, jedoch nur 54,8g (0,02 Mol) Toluylendiisocyanat.

Komponente A wird auf 60°C erwärmt und rasch mit Komponente B vermischt. Die Temperatur steigt rasch auf 100°C an, wobei die Isocyanato-

25 sulfonsäure in Lösung geht. 3 Minuten nach Vereinigung der Komponenten ist die Mischung fest geworden. Das gebildete Duromere ist weicher und etwas elastischer als das gemäß Beispiel 15 erhaltene.

Beispiel 17.

30 Komponente A: 60,2g (0,1 Mol) eines linearen Polyäthers vom Molgewicht 602, der zu 50% Propylenoxid und zu 50% Äthylenoxid als Baukomponenten enthält werden mit 25,2g (0,2 Mol) 3-Hydroxi-

methyl-3-thyl-oxetan gemischt.

Komponente B: 50,8 g (0,2 Mol) Uretidion der Diisocyanato-
toluolsulfonsäure, 17,4 g (0,1 Mol)
Toluylendiisocyanat und 18 g Toluol wer-
den zu einer Paste vermischt.

Die beiden Komponenten werden bei 50°C vermischt. Nach 2
Minuten beginnt die Verfestigung der Masse. Es wird ein
sehr hartes, jedoch nicht sprödes, farbloses, nur schwach
trübes Duromeres erhalten.

Beispiel 18

10 Komponente A: 277 g (0,45 Mol) eines linearen Polyäthylengly-
kolpolyäthers vom Molekularge-
wicht 615
29 g (0,25 Mol) 3 Hydroximethyl-3-äthyl-oxetan
10 g Mono-propoxi-trimethylolpropan
15 5 g Zinn-dioctoat
1 g eines Polyphenylsiloxan-Stabi-
lisators gemäß DT-OS 2 232 525
2 g Wasser

Komponente B: 63,5 g (0,25 Mol) Uretidion der Diisocyanato-
toluolsulfonsäure
20 85,5 g (0,49 Mol) Toluylendiisocyanat
20 g Toluol

Komponente A wird auf 50°C erwärmt und rasch mit Komponente
B vermischt. Unter raschem Temperaturanstieg auf 117°C er-
25 folgt Aufschäumen der Reaktionsmischung. Es wird ein elasti-
scher feinporiger Schaumstoff erhalten.

Patentansprüche

1. Sulfonsäureester-gruppen aufweisende Polyurethane, gekennzeichnet durch an aromatische Kerne als Kettenglieder gebundene Arylsulfonsäurealkylester-Gruppen.
- 5 2. Sulfonsäureester-gruppen aufweisende Polyurethane gemäß Anspruch 1 mit einem Molekulargewicht von über 12 000.
3. Sulfonsäureester-gruppen aufweisende Polyurethane gemäß Anspruch 1 und 2, welche zusätzlich Polyäther- und/oder Polyester-einheiten enthalten.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung von Arylsulfonsäurealkylester-gruppen aufweisende Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet,
(daß aromatische Isocyanatosulfonsäuren bei 0-190°C mit Oxiranen und/oder Oxetanen umgesetzt werden, wobei das Äquivalent-Verhältnis NCO-Gruppen zu SO₃H-Gruppen 0,1 bis
15 1,99 und das Äquivalent-Verhältnis Epoxid (bzw. Oxetan-) Gruppen zu SO₃H-Gruppen 0,2 bis 5 beträgt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalent-Verhältnis NCO-Gruppen zu SO₃H-Gruppen 0,2-
20 1 und das Äquivalent-Verhältnis Epoxid-Gruppen zu SO₃H-Gruppen 0,5-2 beträgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Isocyanatosulfonsäuren Polyäther- und/oder Polyester-einheiten enthalten.
- 25 7. Verfahren nach Ansprüchen 4 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Polyäther - und/oder Polyesterpolyolen durchgeführt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000722

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0484

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>FR - A - 2 370 064 (BAYER)</u> * Seite 30 und 31, Patentansprüche 1 bis 4; Seite 8, Zeile 30 bis Seite 9, Zeile 3; Seite 21, Zeilen 10-21; Seite 22, Zeilen 7-26; Seite 25, Zeilen 1-6 * -----	1 bis 7	C 08 G 18/77 C 08 G 18/71
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 G 18/77 G 08 G 18/71 C 07 C 143/68 C 08 G 18/08
			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 Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	6-11-1978		VAN PUymbroeck