

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **78100487.4**

22 Anmeldetag: **24.07.78**

51 Int. Cl.²: **C 08 G 18/77, C 08 G 18/71**
C 07 C 143/68 C 08 G 18/50
C 08 G 18/46

30 **Priorität: 03.08.77 DE 2735013**

43 **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**
21.02.79 Patentblatt 79/4

64 **Benannte Vertragsstaaten:**
BE DE FR GB

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)

72 **Erfinder: Ballé, Gerhard, Dr.**
Nietzschesstrasse 14
D-5090 Leverkusen(DE)

72 **Erfinder: Schmelzer, Hans Georg, Dr.**
Weissdornweg 13
D-5024 Pulheim(DE)

64 **Hydroxylgruppen und Urethano-aryl-sulfonsäuregruppen enthaltende Verbindungen und Verfahren zu deren Herstellung; Verwendung dieser Verbindungen als Reaktionskomponente für Polyisocyanate.**

57 **Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Urethano-aryl-sulfonsäuregruppe aufweisenden Verbindungen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 12000, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 62 bis 10000 bei 0-190°C mit aromatischen Isocyanatosulfonsäuren umgesetzt werden, wobei das Äquivalent-Verhältnis der Gesamtmenge an Isocyanatgruppen (einschliesslich der gegebenenfalls in dimerisierter Form vorhandenen Isocyanatgruppen) zu Sulfonsäuregruppen 0,5 bis 50 und das Äquivalent-Verhältnis aus der Summe der Hydroxyl-Gruppen der mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen zu NCO-Gruppen 1,5 bis 30 beträgt.**

Verwendung dieser Verbindungen als Reaktionskomponente für Polyisocyanate.

EP 0 000 724 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
CM/AB

Hydroxylgruppen und Urethano-aryl-sulfonsäuregruppen-
enthaltende Verbindungen

Es ist bekannt, zur Herstellung von Polyurethanen Verbindungen zu verwenden, welche zwei bis sechs OH-Gruppen enthalten und ein Molekulargewicht zwischen 62 und etwa 10.000 aufweisen. Zu diesen Polyhydroxyverbindungen zählen beispielsweise:

5 einfache, höherfunktionelle Alkohole, wie z. B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan sowie höhermolekulare Polyäther, Polythioäther, Polyester, Polyacetale. Diese höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen werden in bekannter Weise aus niedermolekularen Bausteinen hergestellt. Im allgemeinen sind diese Hydroxyverbindungen
10 wenig polar und tragen keine weiteren funktionellen Gruppen.

Bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen sind im allgemeinen oberflächenaktive Verbindungen, insbesondere aus der Gruppe der Organo-Polysiloxane, erforderlich. Diese Produkte bewirken eine Emulgierung der Reaktionskomponenten und vor
15 allem eine Stabilisierung des zunächst noch flüssigen Schaumgerüsts. Auch bei der Herstellung nicht-zelliger Polyurethane werden zuweilen Emulga-

toren mitverwendet, wenn mangelnde Verträglichkeit der Reaktionskomponenten oder die Mitverwendung von Füllstoffen dies erforderlich machen. In vielen Fällen muß der Emulgator bzw. Stabilisator als separate Komponente dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden, was wegen der im allgemeinen geringen Mengen dieser Komponenten Dosierprobleme mit sich bringen kann.

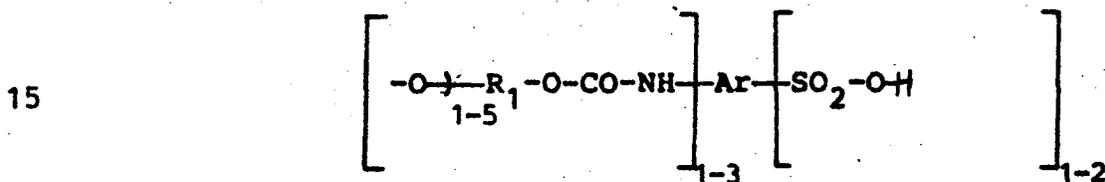
Es wäre ein Vorteil, wenn beispielsweise bei Unverträglichkeit der Reaktanten auf spezielle oberflächenaktive Verbindungen verzichtet werden könnte, indem schon die verwendeten Polyole selbst die gewünschten oberflächenaktiven Eigenschaften aufwiesen. Es besteht also ein Bedarf für Polyole mit oberflächenaktiven Eigenschaften. Ferner besteht der Wunsch nach Polyolen höherer Polarität und Hydrophilie, um auf diese Weise die Wasserverträglichkeit von Polyolen zu verbessern und den aus den Polyolen hergestellten Schaumstoffen ein gewisses Wasseraufnahmevermögen sowie eine verbesserte Lösungsmittelresistenz zu verleihen. Ferner besteht ein Bedarf nach Polyhydroxylverbindungen, welche Polyurethane mit verbessertem Brandverhalten liefern. Schließlich wären OH-Präpolymere wünschenswert, welche beim hydrolytischen Abbau keine toxiologisch bedenklichen aromatischen Diamine liefern.

Die vorliegende Erfindung liefert eine Lösung dieser Probleme. Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß durch Umsetzung von Polyhydroxyverbindungen mit molar unterschüssigen Mengen aromatischer Isocyanatosulfonsäuren, gegebenenfalls im Gemisch mit üblichen Polyisocyanaten, neuartige Hydroxyverbindungen erhalten werden, welche erhöhte Polarität sowie oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen und z.B. daraus hergestellten Schaumstoffen verbessertes Brandverhalten sowie Hochfrequenzverschweißbarkeit verleihen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit mindestens eine Hydroxygruppe und mindestens eine Urethano-arylsulfonsäuregruppe aufweisende Verbindungen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 12000.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Verbindungen, welche ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 bis 12000 aufweisen, gekennzeichnet durch mindestens eine OH-funktionelle Langkette, welche 15 bis 400 Kettenglieder, vorzugsweise 30 bis 300 Kettenglieder, enthält. Kettenglieder sind z.B.
- 10 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -oder CH_2 -Gruppen, Äthersauerstoffatome, CO-Gruppen, Schwefelatome und/oder Stickstoffatome.

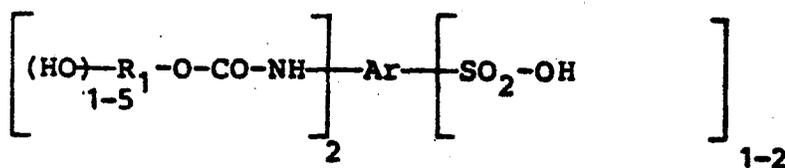
Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten bevorzugt mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel:



in der

- R_1 einen 2- bis 6-wertigen Rest eines Polyols, z.B. eines Polyesters, Polyäthers, Polythioäthers oder Polyesteramids und
- 20 Ar einen mehrwertigen Rest eines aromatischen Isocyanats darstellt.

Erfindungsgemäß sind Verbindungen folgender allgemeiner Formeln bevorzugt:



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Hydroxygruppe und mindestens eine Urethano-aryl-sulfonsäuregruppe aufweisenden Verbindungen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 12000, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Hydroxygruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 62 bis 10000 bei 0-190°C mit aromatischen Isocyanatosulfonsäuren umgesetzt werden, wobei das Äquivalent-Verhältnis der Gesamtmenge an Isocyanatgruppen (einschließlich der gegebenenfalls in dimerisierter Form vorhandenen Isocyanatgruppen) zu Sulfonsäuregruppen 0,5 bis 50 und das Äquivalent-Verhältnis aus der Summe der Hydroxylgruppen der mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen zu NCO-Gruppen 1,5 bis 30 beträgt.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Reaktionskomponente für Polyisocyanate zur Herstellung von Polyadditionsprodukten oder Polykondensationsprodukten.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen gegenüber den bisher bekannten Polyhydroxyverbindungen eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften:

1. Sie besitzen stark polaren bzw. oberflächenaktiven Charakter, außerordentlich niedrigen Dampfdruck und sind hervorragend verträglich mit einer Vielzahl polarer und apolarer Medien und Reaktionspartnern.
2. In Abhängigkeit von Art und Menge der eingesetzten Isocyanatoarylsulfonsäure sowie Art und Menge der zur Neutralisation der Sulfonsäure-Gruppen verwendeten Basen lassen sich die oberflächenaktiven Eigenschaften sowie die Hydrophilie in weiten Grenzen wunschgemäß steuern.

3. Der hydrolytische Abbau der Produkte führt zu toxikologisch unbedenklichen Aminosulfonsäuren.
4. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise bei der Herstellung von Polyurethanen führt
- 5 zu Polymeren mit verbessertem Brandverhalten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Addition eines Teils der OH-Gruppen der als Ausgangsmaterial verwendeten Polyhydroxyverbindungen mit den NCO-Gruppen sowie gegebenenfalls vorhandenen Uretdion-Gruppen

10 der Isocyanatoarylsulfonsäure unter Ausbildung von höhermolekularen neuen Polyhydroxyverbindungen, welche zumindest anteilig Urethan-Gruppen und eine oder mehrere freie Sulfonsäure-Gruppen enthalten. Die Sulfonsäure-Gruppen können anschließend mit üblichen anorganischen oder organischen

15 Basen ganz oder teilweise neutralisiert werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als Ausgangsmaterial alle in der Polyurethanchemie üblicherweise verwendeten, mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen vom Molekulargewicht 62 - 10000 eingesetzt werden. So

20 eignen sich beispielsweise:

niedermolekulare Glykole, Polyester, Polyäther, Polyesteramide, OH-funktionelle Oligomere, Polymerisate, beispielsweise auf Basis Butadien sowie durch Vinylmonomere gepfropfte Polyäther oder auch solche Polyäther, welche

25 andere Polymere, wie z.B. Polyharnstoffe, Harnstoffharze, Polyhydrazodicarbonamide oder Vinylpolymerisate dispergiert enthalten. Beispiele für geeignete hydroxyfunktionelle Verbindungen sind im folgenden aufgeführt.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbon-

5 säuren. 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 Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer,

10 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, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydro-

15 phthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung

20 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), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol-Cyclohexandimethanol (1,4 -

25 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, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole,

30 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 -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, vorzugsweise zwei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid, Epichlorhydrin oder 1,1,1-Trichloracetan-3,4-oxid mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, hergestellt.

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. Die anteilig gegebenenfalls mit zuverwendenden höherfunktionellen Polyäther entstehen in analoger Weise durch an sich bekannte Alkoxylierung von höherfunktionellen Startermolekülen z.B. Ammoniak, Athanolamin, Äthylendiamin oder Sucrose.

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-Componenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioatherester, 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 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
5 Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder 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, vorwiegend linearen Kondensate. Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sind verwendbar.
10

Erfindungsgemäß können jedoch auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare 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) 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
20 Offenlegungsschriften 2 324 134, 2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797, 2 550 833 und 2 550 662 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patents 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.
30

Niedermolekulare Glykole, welche im Gemisch mit den genannten höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen oder auch allein mit

Isocyanatosulfonsäuren umgesetzt werden können, sind z.B.:
 Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylen-
 glykol, Propylenglykol, Oligopropylenglykole, Propylenglykol-
 (1,3), Butandiol, Hexandiol, 2-Äthylhexandiol, Octandiol,
 5 Glycerin, Trimethylolpropan, Dodecandiol. Auch Aminoalkohole
 wie Äthanolamin, Propanolamin, Diäthanolamin können eingesetzt
 werden unter der Voraussetzung, daß alle vorhandenen Aminogrup-
 pen mit Isocyanatgruppen zur Reaktion gebracht werden. In un-
 tergeordneten Mengen können auch Mono-, Di- oder Polyamine so-
 10 wie Wasser Verwendung finden. Die nach der Umsetzung erhaltenen
 Produkte sollen außer OH-Gruppen höchstens in untergeordneten
 Mengen Carboxylgruppen oder Mercaptogruppen enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als Isocyanatoaryl-
 sulfonsäuren die Sulfonierungsprodukte aller bekannten aro-
 15 matischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für der-
 artige in Form ihrer Sulfonierungsprodukte beim erfindungsgemä-
 ßen Verfahren einsetzbare aromatische Polyisocyanate sind:

4,4'-Stilbendiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 3,3'-
 bzw. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 2,3,2',
 20 5'-Tetramethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dime-
 thoxy-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-
 diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-
 cyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-benzophenon, 4,4'-
 Diisocyanato-diphenylsulfon, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-
 25 äther, 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,
 30 Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-
 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 874 430

und 848 671 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen auf-
weisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patent-
schrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie
in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben
5 werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie
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.
10 in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und
1 027 394, sowie in den deutschen Offenlegungsschriften
1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, acylierte Harn-
stoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen
Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Poly-
15 isocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift
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 technischen Iso-
cyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufwei-
20 sende Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst
in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate,
einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen
der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Geeignet sind auch Phosgenierungsprodukte von Kondensaten von
25 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,
30 Acetaldehyd, Butyraldehyd, Aceton, Methyläthylketon.

Weiterhin geeignet sind Umsetzungsprodukte der genannten
aromatischen Polyisocyanatgemische mit 0,2 - 50 Mol-% an

Polyolen, vorausgesetzt, daß die Viskosität der so erhaltenen Umsetzungsprodukte 50 000 cP bei 25°C nicht überschreitet und der NCO-Gehalt der Umsetzungsprodukte mindestens 6 Gew.-% beträgt. Geeignete Polyole zur Modifizierung der Ausgangsmaterialien sind insbesondere 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 derartiger niedermolekularer Polyole sind Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, 1,4,6-Hexantriol.

Besonders bevorzugte Isocyanatoaryl-sulfonsäuren sind die Sulfonierungsprodukte von 2,4-Toluylendiisocyanat sowie Gemischen aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, ferner Sulfonierungsprodukte der Di- bzw. Polyisocyanate, welche durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten teilweiser Sulfonierung aromatischer Polyisocyanate erhalten. Im allgemeinen erhält man bei der Teilsulfonierung von chemisch einheitlichen Diisocyanaten oder von binären Isomerengemischen Suspensionen, während bei der Teilsulfonierung von Mehrkomponenten-Gemischen homogene Lösungen entstehen. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es grundsätzlich ohne Belang, ob Lösungen oder Suspensionen eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind teilsulfonierte Polyisocyanatgemische, wie sie durch Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und in den deutschen Offenlegungsschriften 2 227 111, 2 359 614 und 2 359 615 beschrieben sind. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Suspensionen von Diisocyanato-toluol-sulfonsäure-Dimeren sowie Diisocyanatodiphenylmethan-sulfonsäure-Dimeren in Diisocyanatotoluol bzw. Diisocyanatodiphenylmethan.

Die Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Isocyanatoarylsulfonsäuren bzw. ihrer Gemische mit nicht sulfonierten aromatischen Polyisocyanaten erfolgt nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik bzw. in Analogie zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik, wie er sich beispielsweise aus den bereits genannten Veröffentlichungen, oder aus US-PS 3 826 769 ergibt. Die Verfahren der deutschen Patentanmeldungen P 25 24 476.2 oder P 26 15 876.9 sind zur Herstellung von beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Isocyanatoarylsulfonsäuren ebenfalls geeignet.

Es ist auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren Lösungen bzw. Suspensionen der beispielhaft genannten Isocyanatoarylsulfonsäuren in aliphatischen Polyisocyanaten wie z.B. Tetramethylendiisocyanat, oder Hexamethylendiisocyanat und/oder in cycloaliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatischen Polyisocyanaten wie z.B. 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4- bzw. 2,6-Diisocyanato-hexahydro-toluol oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan einzusetzen. Falls eine Erniedrigung der NCO-Funktionalität der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte erwünscht ist können auch Lösungen bzw. Suspensionen der Isocyanato-arylsulfonsäuren in aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monoisocyanaten zum Einsatz gelangen. Beispiele für die letztgenannten Verbindungen sind Phenylisocyanat, Tosylisocyanat, n-Hexylisocyanat, 6-Chlor-hexylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Methoxymethylisocyanat. Grundsätzlich denkbar ist auch der Einsatz von sulfonierten aromatischen Monoisocyanaten, wie z.B. Phenylisocyanat als Isocyanatoarylsulfonsäure in Kombination mit nicht sulfonierten Polyisocyanaten der beispielhaft genannten Art. Die Art und Mengenverhältnisse der beim erfindungsgemäßen Verfahren einzu-

setzenden Isocyanate, sowie der Sulfonierungsgrad werden häufig so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von gegebenenfalls teilweise in dimerisierter Form vorliegenden Isocyanatgruppen zu Sulfonsäuregruppen $> 1:1$ d.h. insbesondere
5 zwischen 1,05:1 und 50:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 30:1, liegt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Verhältnis zwischen 2:1 und 12:1.
Eine weitere Gruppe von bevorzugten Isocyanatosulfonsäuren sind solche aromatischen Mono-, Di- oder Polyisocyanate, welche mehr
10 als eine Sulfonsäuregruppe und insbesondere zwei oder drei Sulfonsäuregruppen enthalten. Solche Isocyanatopolysulfonsäuren sind in der DT-OS 2 615 876 beschrieben. Sofern Monoisocyanatodisulfonsäuren (mit) eingesetzt werden, kann das Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zu SO_3H -Gruppen auch zwischen 1:1 und
15 0,5:1 betragen.

Zur Herstellung von Hydroxyverbindungen mit endständigen Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppen werden vorzugsweise Monoisocyanatosulfonsäuren eingesetzt, z. B. die Sulfonierungsprodukte von Phenylisocyanat, m-Tolylisocyanat, p-
20 Tolylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, p-Methoxyphenylisocyanat, p-Chlormethylphenylisocyanat, m-Chlorphenylisocyanat, m-Chlormethylphenylisocyanat.

Das Mengenverhältnis zwischen Polyhydroxyverbindungen und Isocyanatosulfonsäure wird meist so gewählt, daß OH-funktionelle
25 Produkte eines Molekulargewichts unter 12000 und vorzugsweise unter 6000 entstehen. Es wird also ein molarer Überschuss an hydroxyfunktionellen Komponenten eingesetzt, wobei auf eine NCO-Gruppe mindestens 1,5 OH-Gruppen entfallen sollen.
Unter NCO-Gruppen sollen dabei nicht nur in freier Form vor-
30 liegende NCO-Gruppen verstanden werden, sondern auch in Form von Uretidion-Gruppen vorliegende dimerisierte NCO-Gruppen. Es ist besonders bevorzugt, die als Ausgangsmaterial verwendeten hydroxyfunktionellen Verbindungen nur anteilig mit Sulfonsäure-Gruppen zu modifizieren, wobei auf eine NCO-Gruppe bis
35 zu 30 OH-Gruppen eingesetzt werden können. Bevorzugt ist ein Äquivalent-Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen zwischen 2 und 20.

- 14 -

Die genannten Mengenverhältnisse gelten im wesentlichen für Umsetzungen, die unter Verwendung von Di- bzw. Polyisocyanaten durchgeführt werden und die unmittelbar zu durch Sulfonsäuregruppen modifizierten Polyhydroxyverbindungen führen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können jedoch auch Monoisocyanate, welche 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen enthalten, Verwendung finden. Diese Monoisocyanate werden mit den Ausgangs-Hydroxyverbindungen in molar unterschüssigen Mengen umgesetzt.

Bevorzugt ist ein Äquivalentverhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen zwischen 2 und 6.

Die Umsetzung der Ausgangs-Hydroxyverbindungen mit den Sulfonsäuregruppen enthaltenden Isocyanaten erfolgt im Prinzip in bekannter Weise. Im allgemeinen werden die Hydroxyverbindungen vorgelegt und die Isocyanatkomponente unter Vermischen zugegeben. Ist das Isocyanat flüssig, wie es beispielsweise bei teilsulfonierten MDI-Typen der Fall ist, so kann die Vermischung der Komponenten und die anschließende Reaktion ohne Weiteres bei Raumtemperatur oder auch bei geringfügig erhöhter Temperatur stattfinden. Die Wahl der Temperatur hängt in diesem Fall ausschließlich von der Viskosität des Reaktionsgemisches und von der gewünschten Zeitdauer der Umsetzung ab. Bei Verwendung von festen Isocyanatoaryl-, Mono- oder Polysulfonsäuren entsteht bei der Vermischung primär eine Suspension und es ist zweckmäßig, die Umsetzung bei einer Temperatur vorzunehmen, bei der das feste Isocyanat rasch in Lösung geht.

Hierfür sind Temperaturen zwischen 40 und 180°C, insbesondere 60 und 120°C zweckmäßig. Insbesondere bei ausschließlichem Einsatz verhältnismäßig niedermolekularer Polyhydroxyverbindungen werden Temperaturen über 120°C bis etwa 200°C bevorzugt, um ein Festwerden des Reaktionsansatzes während der Umsetzung zu vermeiden. Feste Isocyanatosulfonsäuren werden besonders bevorzugt in Form von Suspensionen, Pasten oder Feuchtpulvern, unter Verwendung inerte Lösungsmittel eingesetzt, wie dies in der DT-OS 2 640 103 beschrieben ist.

- 5
- 10 Weiterhin können feste Isocyanatosulfonsäuren in der Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, wobei als Lösungsmittel flüssige Ester einer anorganischen oder organischen Säure des Phosphors bevorzugt werden (DT-OS 2 650 172).

- 15 Im übrigen können selbstverständlich beliebige inerte Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther, Ester und Ketone dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Bevorzugt ist indessen die Umsetzung in Abwesenheit von Lösungsmitteln bzw. mit den geringen Lösungsmittelmengen welche zum Anpasten oder Lösen fester Isocyanatosulfonsäuren Verwendung finden.
- 20

- Eine bevorzugte Arbeitsweise besteht in der Herstellung unsymmetrischer Hydroxyverbindungen unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Isocyanatgruppen. So kann man beispielsweise eine Diisocyanatoarylsulfonsäure zunächst mit einem monofunktionellen Alkohol, einer Fettsäure, einem Aminoalkohol, prim. oder sek. Aminumsetzen, z. B. zu 20-70 % und anschließend die verbleibenden NCO-Gruppen mit einer Di- bzw. Polyhydroxyverbindung zur Reaktion bringen. In Abhängigkeit von Art und Menge der monofunktionellen wie auch der polyfunktionellen Komponente können die oberflächen-
- 25

aktiven Eigenschaften vielfältig variiert werden.

Die zusätzlich zu den bereits aufgeführten Polyhydroxyverbindungen einsetzbaren monofunktionellen Verbindungen umfassen z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol, 5 Glykolmonomethyläther, Glykolmonoäthyläther, Diglykolmonomethyläther, n-Octanol, n-Dodecanol, Oleylalkohol, Stearylalkohol, hydroxyfunktionelle Fettsäureester des Glycerins, Trimethylolpropans, und Trimethyloläthans, Stearinsäure, Kokosfettsäure, Leinölfettsäure, Sojafettsäure, Aminoäthanol, Aminopropanol (derartige Aminoalkohole können im Rahmen der oben beschriebenen Arbeitsweise infolge der stark unterschiedlichen Reaktivität von Amino- und Hydroxy-Funktion näherungsweise als monofunktionell angesehen werden), Butylamin, sec. Butylamin, 15 Kokosfettamin.

Die stufenweise Herstellung derartiger unsymmetrischer Hydroxyverbindungen wird besonders bevorzugt in einem Lösungsmittel durchgeführt, z.B. in Aceton oder einem organischen Phosphorsäureester. Dabei werden kurzkettige 20 hydrophile monofunktionelle Verbindungen vorzugsweise mit überwiegend hydrophoben Polyhydroxyverbindungen und langkettige hydrophobe monofunktionelle Verbindungen vorzugsweise mit hydrophilen Polyhydroxyverbindungen kombiniert.

Die Sulfonsäuregruppen enthalten Hydroxyverbindungen können 25 mit anorganischen oder organischen Basen ganz oder teilweise neutralisiert werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind z.B. organische Basen wie monofunktionelle primäre, sekundäre und tertiäre Amine wie beispielsweise Methylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Tri- 30 butylamin, Pyridin, Anilin, Toluidin, alkoxylierte Amine wie

- Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Methyldiäthanolamin, Dimethylaminoäthanol, Oleyldiäthanolamin, sowie polyfunktionelle Polyamine, bei denen die einzelnen Aminogruppen gegebenenfalls unterschiedliche Basizität aufweisen können, wie z.B. die durch Hydrierung von Additionsprodukten von Acrylnitril an primäre und sekundäre Amine erhaltenen Polyamine, per- oder partiell alkylierte Polyamine wie N,N-Dimethyläthylendiamin, ferner Verbindungen wie C-Aminopyridin, N,N-Dimethylhydrazin;
- 5
- 10 2. anorganische Basen, basisch reagierende oder basenabspaltende Verbindungen wie Ammoniak, einwertige Metallhydroxide, -carbonate und -oxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid.

- Ferner eignen sich als Neutralisationsmittel Guanidine, Guanidincarbonat, Harnstoff, Methylharnstoff, Dimethylharnstoff, Caprolactam, Dimethylformamid
- 15 Dimethylacetamid, Pyrrolidon, sowie feste anorganische Basen wie Calciumoxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Zinkoxid, Zinkcarbonat sowie basische anorganische Füllstoffe.
- 20 Schwach basische Neutralisationsmittel wie Harnstoff oder Caprolactam, sowie basische Füllstoffe können ohne weiteres auch in Überschuß gegenüber den vorhandenen Sulfonsäuregruppen angewandt werden.

- Die erfindungsgemäßen Produkte sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren. Sie eignen sich
- 25 z.B. zur Herstellung von kompakten oder zelligen Elastomeren, Weichschäumen und Hartschäumen, insbesondere dann, wenn hohe Anforderungen an die Vernetzungsdichte, das Brandverhalten oder die Abbaubarkeit gestellt werden. So eignen sich die erfindungsgemäßen Polyhydroxyverbindungen beispielsweise zur
- 30 Herstellung von Polstermaterialien, Matratzen, elastischen

Unterlagen, Autositzen, Dämpfungsmaterialien, Stoßabsorbern, Konstruktionswerkstoffen, schalldämmenden Isolierungen, feuchtigkeitsaufnehmenden Materialien, z.B. im Hygienesektor, zur Herstellung von Substraten zur Pflanzenaufzucht, sowie
5 für den Wärme- und Kälteschutz. Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Polyhydroxyverbindungen zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe beispielsweise in Analogie zu den in DT-PS 2 310 559, DT-OS 2 227 147,
10 2 359 608 beschriebenen Verfahrensweisen, sowie für Oberflächenbeschichtungen, Imprägnierungen und Verklebungen geeignet.

Ferner eignen sich die Produkte gemäß vorliegender Erfindung als vielseitig zu verwendende oberflächenaktive Verbindungen,
15 z.B. als Emulgatoren. Schaumstabilisatoren, als Färbereihilfsmittel, als Flotationsmittel und zur Herstellung von Polyurethandispersionen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Hydroxy-Verbindungen ist ihre erhöhte Polarität. Dadurch sind diese
20 Produkte im Gegensatz beispielsweise zu reinen Polypropylen-glykoläthern mit niedermolekularen Glykolen wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin, gut verträglich. Mischungen sind homogen und damit lagerstabil.

Zur Herstellung von Polyadditionsprodukten mit günstigem
25 Brandverhalten ist die Umsetzung der Polyhydroxyverbindungen gemäß vorliegender Erfindung mit Sulfonsäureester-Gruppen aufweisenden Polyisocyanaten besonders günstig.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen empfiehlt sich insbesondere dann, wenn Polyisocyanat-Komponenten und Poly-

hydroxi-Komponenten infolge Unverträglichkeit zunächst Emulsionen bilden, die erst nach einer gewissen Induktionszeit homogen werden. Bereits sehr geringe Mengen der erfindungsgemäßen Produkte begünstigen die Bildung besonders feinteiliger Emulsionen, die wesentlich rascher reagieren. Weiterhin beeinflussen die neuen Produkte die Porenstruktur von daraus hergestellten Schaumstoffen und bewirken in vielen Fällen eine wünschenswerte Erhöhung der Strauchhärte. Schließlich eignen sich die Produkte auch zur Hydrophobierung oberflächenmodifizierter anorganischer Füllstoffe.

Beispiel 1:

- 2000 g eines auf ein Gemisch aus 84 % Trimethylolpropan und 16 % 1,2-Propylenglykol gestarteten Polypropylenglykoläthers der OH-Zahl 42 werden mit 62 g toluolfeuchtem Uretidion der Diisocyanatotoluolsulfonsäure
- 5 (hergestellt aus Toluyldiisocyanat, Isomerengemisch 2,4 : 2,6 = 80 : 20), entsprechend 40 g Trockensubstanz bei Raumtemperatur innig vermischt. Innerhalb von 45 Minuten wird die Suspension auf 100°C geheizt und 3 Stunden bei 100-125°C gehalten. Toluol wird bei 100°C und 14 Torr abgezogen und die Lösung filtriert.
- 10 Schwefel-Gehalt: 0,24 %
Viskosität: 2 200 cP
P_H-Wert einer Lösung von 1 g Produkt in 90 g Methanol und 10 g Wasser:
2,7

Beispiel 2:

- 15 1021 g des Produkts gemäß Beispiel 1 werden mit 38 g 15-proz. methanolische Kalilauge versetzt und bei 35°C das Methanol im Vak. abgezogen.
P_H-Wert: 8
Viskosität: 1700 cP

20 Beispiel 3:

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch unter Verwendung von 154 g (100 g Trockensubstanz) an Uretidion.
Viskosität: 32 000 cP.

Beispiel 4:

1064 g des Produkts gemäß Beispiel 3 werden mit 83 g 15-proz. methanolischer Kalilauge versetzt und bei 35°C das Methanol i. Vak. abgezogen.

P_H-Wert: 8

5 Viskosität: 90 000 cP

Beispiel 5:

4000 g eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenglykoläthers mit 13 % endständigen Äthylenglykoläthergruppen der OH-Zahl 35 werden
10 mit 123 g (80'g Trockensubstanz) des im Beispiel 1 beschriebenen Uret-
dions bei Raumtemperatur innig vermischt. Es wird unter Stickstoff 1
Stunde bei 25-27°C gerührt, dann auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei
dieser Temperatur gehalten, währenddessen durch Anlegen von Wasser-
strahlvakuum das Toluol abgezogen wurde, Dabei ging der größte Teil
15 des Uretdions in Lösung. Anschließend wird noch 8 Stunden bei 60-65°C
untergerührt und die Lösung filtriert. Auf dem Filter verbleiben ca. 0,3 g
Rückstand. OH-Zahl: 36,4 ; Säure-Zahl: 4,7

Beispiel 6:

20 2060 g des Produkts gemäß Beispiel 5 werden mit 77 g 15-proz. methanolische
Kalilauge versetzt und bei 35°C das Methanol i. Vak. abgezogen.

P_H-Wert: 8

OH-Zahl: 32,6

Säurezahl: 0,2

25 Beispiel 7:

Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, jedoch ausgehend von einem ent-

sprechenden Polyäther der OH-Zahl 28. Es wird ein gelblich-brauner viskoser modifizierter Polyäther erhalten, OH-Zahl: 28, 1 ; Säure-Zahl: 4, 7.

Beispiel 8:

2060 g des Produkts gemäß Beispiel 7 werden mit 69 g 15-%iger methanol.

- 5 Kalilauge versetzt und bei 35°C das Methanol i. Vak. abgezogen.

P_H-Wert: 7, 5

OH-Zahl: 21, 4

Säurezahl: 0, 2

Beispiel 9:

- 10 200 g Uretidion der Diisocyanatotoluolsulfonsäure (vgl. Beispiel 1) werden mit 373 g Toluol verrieben und mit 10 kg eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenglykoläthers mit 17 % endständigen Äthylenglykoläthergruppen der OH-Zahl 35 bei 50°C unter Rühren vermischt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht und durch Anlegen von
- 15 Wasserstrahlvakuum das Toluol abgezogen. Innerhalb von 9 Stunden ging das Uretidion praktisch quantitativ in Lösung. Der modifizierte Polyäther wird zum Schluß bei 60°C über ein feines Metallsieb filtriert. OH-Zahl: 34, 5 ; Säure-Zahl: 4, 3 ; Schwefel-Gehalt: 0, 2 %.

- 20 Wird das Uretidion vor der Zugabe zum Polyäther mit 200 g Tris-chlor-äthylphosphat anstelle des Toluols verrieben, so geht das Produkt schon nach kurzer Zeit bei 60°C in Lösung.

Beispiel 10:

380 g toluolfeuchtes Uretidion der Diisocyanatotoluolsulfonsäure (vgl. Beispiel 1), entsprechend 300 g Trockensubstanz, werden mit 550 g Toluol

gründlich verrieben und zu 15 kg eines auf Trimethylolpropan gestarteten Polypropylenglykoläthers mit 13 % endständigen Äthylenglykoläthergruppen der OH-Zahl 28 bei 50°C unter Rühren zugefügt. Anschließend wird auf 65°C erwärmt und 5 Stunden gerührt, währenddessen der größte Teil des Uret -
5 dions in Lösung geht. Während weiteren 3 Stunden Rührens bei 65°C wird das Toluol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das Produkt wird bei 50°C über ein Metallsieb von ca. 4 g Ungelöstem abfiltriert. OH-Zahl: 22,2 ; Säure-Zahl: 4,7 ; Schwefelgehalt: 0,22 % ; Toluolgehalt: 0,6 %.

10 Beispiel 11:

Zu 5000 g des nach Beispiel 10 erhaltenen Produktes werden bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stunde 156 g 15 %ige methanolische Kalilauge unter Rühren zugetropft. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum bei bis zu 55°C das Methanol abdestilliert. Der erhaltene Sulfonatgruppen aufweisen-
15 de Polyäther hat eine Viskosität von 3400 cp. OH-Zahl: 21,2 ; Säurezahl: 0,9.

Beispiel 12:

Zu 5000 g des nach Beispiel 10 erhaltenen Polyäthers werden bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden 42 g Triäthylamin zugetropft. An-
20 schließend wird noch 5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Viskosität: 3400 cp ; OH-Zahl: 23,9.

Beispiel 13:

Zu 4800 g des gemäß Beispiel 10 erhaltenen Polyäthers werden 143 g bis Bis-(2-Hydroxiäthyl)-oleylamin zugetropft. Anschließend wird 4 Stunden bei
25 Raumtemperatur nachgerührt. Viskosität: 3800 cp ; OH-Zahl: 34,4.

Für die Verschäumungsversuche wurden folgende Materialien eingesetzt:

- Polyol A: Polyoxyalkylenäthertriol vom Äquivalentgewicht 2000 mit endständigen Polyoxyäthylenblöcken und einem Anteil an primären Hydroxylgruppen von über 80 %.
- 5 Polyol B: Das Sulfonsäuregruppen enthaltende Polyätherpolyol aus Beispiel 8, neutralisiert mit KOH.
- Polyol C: Das Sulfonsäuregruppen enthaltende Polyätherpolyol aus Beispiel 11, neutralisiert mit KOH.
- 10 Polyol D: Entspricht Polyol C, jedoch neutralisiert mit Triäthylamin (Beispiel 12).
- Polyol E: Entspricht Polyol C, jedoch neutralisiert mit N, N-Dihydroxyäthylolyleamin (Beispiel 13).
- Dabco: 1,4-Diazabicyclooctan (Triäthylendiamin)
- TCAP: Tris-(2-chloräthyl)-phosphat

Beispiel 14:

In einem Pappbecher wurden folgende Komponenten eingewogen und 60 Sekunden lang mit einem hochtourigen Rührwerk intensiv verrührt:

- 100 Gew. - Tle. Polyol A
- 5 100 Gew. - Tle. Polyol B
- 6,4 Gew. - Tle. Wasser
- 0,2 Gew. - Tle. Dabco
- 7,2 Gew. - Tle. Diisopropänoamin
- 2,0 Gew. - Tle. Triäthanolamin
- 10 2,0 Gew. - Tle. Diäthanolamin
- 4,0 Gew. - Tle. TCAP
- 1,0 Gew. - Tle. eines kurzkettigen Polyphenylsiloxan-Stabilisators gemäß
DOS 2. 232. 525

- In die homogene Mischung wurden 55,4 Gew. - Tle. (entsprechend einem
- 15 NCO/OH-Index = 100) eines modifizierten Tolylendiisocyanats (Desmodur MT 58, Allophanat-TDI) gegeben und schnell untergemischt. Nach 5 Sekunden begann das Gemisch aufzuschäumen. Es wurde sofort in eine aus Papier gefaltete quadratische Form gegossen und schäumte innerhalb von 60 Sekunden auf und war 10 Sekunden nach beendetem Aufschäumen abge-
 - 20 bunden. Es entstand ein hochelastischer Schaumstoff mit feiner Zellstruktur, einem Raumgewicht von 36 g/l und guter Stauchhärte und Zugfestigkeit. Ein 2 cm starker und 10 cm breiter Streifen des Schaums wurde an einem Ende mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners be-
 - 25 schmelzen, verlosch jedoch kurze Zeit nach Entfernen der Bunsenflamme.

Beispiele 15-17:

In der in Beispiel 14 beschriebenen Weise wurden nach folgenden Rezepturen Schaumstoffe hergestellt (Mengen in Gew. - Tlen.):

- 26 -

	15	16	17	
	Polyol C	100	-	-
	Polyol D	-	100	-
	Polyol E	-	-	100
5	Wasser	3,2	3,2	3,2
	Dabco	0,2	0,2	0,2
	Diisopropanolamin	3,6	3,6	3,6
	Triäthanolamin	1,0	1,0	1,0
	Diäthanolamin	1,0	1,0	1,0
10	TCAP	2,0	2,0	2,0
	Polyphenylsiloxan wie in Beispiel 1	3,0	3,5	3,0
	Bis-2-N, N-Dimethyl- aminoäthyläther	0,2	0,2	0,25
15	modifiziertes Toluylen- diisocyanat	55,2	55,2	55,2
	NCO/OH-Index	100	100	100

Bei der Verschäumung wurden folgende Reaktionszeiten beobachtet:

	a	b	c
Rührzeit (Startzeit)	10"	6"	6"
20 Steigzeit	90"	80"	90"
Abbindezeit	25"	20"	20"

Die erhaltenen Schaumstoffe entsprechen in mechanischen Eigenschaften und Brandverhalten dem Schaum aus Beispiel 14.

Vergleichsbeispiel:

Zum Vergleich wurde nach der gleichen Rezeptur ein Schaumstoff unter alleiniger Verwendung von Polyol A hergestellt.

	Polyol A	100 Gew. - Tle.
5	Wasser	3,2 Gew. - Tle.
	Dabco	0,1 Gew. - Tle.
	Diisopropanolamin	3,6 Gew. - Tle.
	Triäthanolamin	1,0 Gew. - Tle.
	Diäthanolamin	1,0 Gew. - Tle.
10	TCAP	2,0 Gew. - Tle.
	Polyphenylsiloxan wie in Beispiel 1	1,0 Gew. - Tle.
	modifiziertes Toluylendiisocyanat	56,3 Gew. - Tle.
	NCO/OH-Index	100

15 Folgende Reaktionszeiten wurden beobachtet:

	Rührzeit	15"
	Steigzeit	240"
	Abbindezeit	165"

Der Vergleichsschaum benötigt zum Aufsteigen und Aushärten erheblich
20 längere Zeitspannen als die in den Beispielen beschriebenen Schaumstoffe.
 Auch bleibt die Oberfläche deutlich länger klebrig.

Patentansprüche

1. Mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Urethano-aryl-sulfonsäure-Gruppe aufweisende Verbindungen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 12000.
- 5 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens eine OH-funktionelle Langkette, welche 15 bis 400 Kettenglieder enthält, sowie durch ein Molekulargewicht von 400 bis 12000.
- 10 3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, gekennzeichnet durch mindestens eine OH-funktionelle Langkette, welche 30-300 Kettenglieder enthält.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine Urethano-aryl-sulfonsäuregruppe aufweisenden Verbindungen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 300 bis 12000, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 62 bis 10000 bei 0-190°C mit aromatischen Isocyanatosulfonsäuren umgesetzt werden, wobei das Äquivalent-Verhältnis der Gesamtmenge an Isocyanatgruppen (einschließlich der gegebenenfalls in dimerisierter Form vorhandenen Isocyanatgruppen) zu Sulfonsäuregruppen 0,5 bis 50 und das Äquivalent-Verhältnis aus der Summe der Hydroxyl-Gruppen der mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen zu NCO-Gruppen 1,5 bis 30 beträgt.
- 20 5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Reaktionskomponente für Polyisocyanate zur Herstellung von Polyadditionsprodukten und/oder Polykondensationsprodukten.
- 25



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000724

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0487

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 2 264 010 (BAYER) * Seite 17, Patentanspruch 1; Seite 6, Zeilen 12-17 *	1	C 08 G 18/77 C 08 G 18/71 C 07 C 143/68 C 08 G 18/50 C 08 G 18/46

A	FR - A - 1 546 668 (GENERAL ANILINE) * Seite 4, Zusammenfassung *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 08 G 18/77 C 08 G 18/71 C 07 C 143/68 C 08 G 18/46 C 08 G 18/50 C 08 G 63/76 C 08 G 65/32 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
<p><input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	06-11-1978	VAN PUymbROECK	