



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 000 893
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **78100606.9**

⑮ Int. Cl.²: **C 07 D 251/18, C 07 D 251/50,**
C 07 D 251/52, C 07 D 251/70,
C 08 G 18/79

⑭ Anmeldetag: **07.08.78**

⑯ Priorität: **19.08.77 DE 2737402**

⑰ Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090
Leverkusen 1 (DE)**

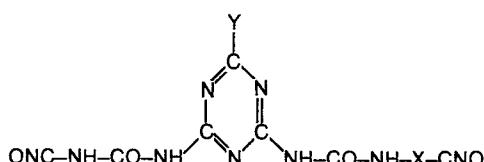
⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑳ Erfinder: **Grögler, Gerhard, Dr., von-Diergardt-
Strasse 46, D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Meyborg, Holger, Dr., Bergstrasse 92, D-5068
Odenthal-Gloebusch (DE)**

㉑ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

㉒ **Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Ihre Verwendung.**

㉓ S-Triazin-Ring aufweisende Polyisocyanate der Formel



A1

in welcher
X für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der
höher-reaktiven Isocyanatgruppe aus einem organischen
Diisocyanat der Formel OCN-X-NCO mit Isocyanatgruppen
unterschiedlicher Reaktivität im Sinne der Isocyanat-Addi-
tionsreaktion erhalten wird, und

Y für einen Chlor-, Brom-, C₁-C₈-Alkyl-, C₁-C₈-Alkoxy-,
C₆-C₁₀-Aryl-, C₆-C₁₀-Aroxy-Rest oder einen Rest der Formel
-NH-CO-NH-X-CNO steht,

ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von
S-Triazin-polyaminen mit Diisocyanaten, welche Isocyanat-
gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweisen, sowie die
Verwendung der neuen Verbindungen als einbaufähige
Füllstoffe bei der Herstellung von Polyurethanskunststoffen.

EP 0 000 893

EP

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Wr/bc

Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Polyisocyanate gemäß Patentanspruch 1, das Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Patentanspruch 3 und ihre Verwendung gemäß Patentanspruch 5.

5 Es wurde gefunden, daß Melamin und andere Aminogruppen enthaltende s-Triazinderivate mit bestimmten, nachstehend näher beschriebenen Diisocyanaten unter bestimmten, nachstehend näher beschriebenen Reaktionsbedingungen zu neuen Harnstoffgruppen aufweisenden Polyisocyanaten umgesetzt werden können,
10 ohne daß eine Kettenverlängerungsreaktion zu entsprechenden Polyharnstoffen eintritt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen erfindungsgemäßen Polyisocyanate entsprechen der allgemeinen Formel des Patentanspruchs 1, wobei X und Y die dort genannte Bedeutung haben. Vorzugsweise steht X für einen Isocyanatgruppen aufweisenden Rest, wie er durch Entfernung der
15

im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion höher reaktiven Isocyanatgruppe aus einem aromatischen Diisocyanat mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität erhalten werden kann. Besonders bevorzugt steht X für einen 3-Iso-

- 5 cyanato-4-methyl-phenyl- oder einen 4-(o-Isocyanato-benzyl)-phenyl-Rest. Y steht vorzugsweise für einen Rest der Formel -NH-CO-NH-X, wobei X vorzugsweise die zuletzt genannte bevorzugte bzw. insbesondere die zuletzt genannte besonders bevorzugte Bedeutung hat.

- 10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hergestellt durch Umsetzung von Aminogruppen aufweisenden s-Triazinderivaten der in Anspruch 3 genannten Formel mit Diisocyanaten der Formel X-NCO, wobei X der in Anspruch 1 genannten Definition bzw. vorzugsweise den zuletzt gemachten Definitionen entspricht, und wobei Y' die in Anspruch 3 genannte Bedeutung hat und vorzugsweise für eine H₂N-Gruppe steht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate X-NCO sind alle beliebigen organischen Diisocyanate, die im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion Isocyanatgruppen

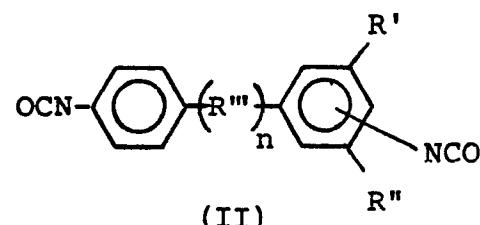
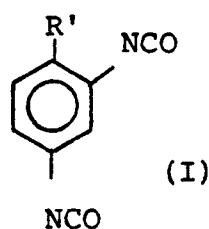
- 20 unterschiedlicher Reaktivität aufweisen und ansonsten unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens inert sind.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren dieser Definition entsprechende aromatische Diisocyanate eingesetzt.

- Zu den bevorzugten aromatischen Diisocyanaten gehören ins-
25 besondere solche des Molekulargewichtsbereichs 174-400, welche neben einer freien, d.h. sterisch ungehinderten

aromatisch gebundenen Isocyanatgruppe eine weitere aromatisch gebundene Isocyanatgruppe aufweisen, welche durch mindestens einen Substituenten in o-Stellung sterisch gehindert ist. Derartige Substituenten, die zu einer sterischen Hinderung der Isocyanatgruppe führen können, sind insbesondere C₁-C₈-Alkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₁-C₈-Alkoxy-, C₁-C₈-Thioäther-, C₁-C₈-Alkoxycarbonyl-, Chlor-, Brom-, oder Cyano-Gruppen. Des Weiteren ist eine sterische Hinderung der aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen dann gegeben, wenn das Grundgerüst des Diisocyanats ein ggf. über Brückenglieder wie Alkylen-, Äther-, Thioäther-, Sulfoxid- oder Sulfongruppen verknüpftes System mehrerer aromatischer Ringe darstellt und die (sterisch gehinderte) Isocyanatgruppe in ortho-Stellung zu dem 2 aromatischen Ringen verknüpfenden Brückenglied angeordnet ist.

Geeignete aromatische Diisocyanate sind demzufolge beispielweise solche der Formeln (I) und (II).



20 wobei
R' und R'' für gleiche oder verschiedene Reste stehen und eine die sterische Hinderung der Isocyanatgruppe bewirkende Gruppe der oben beispielhaft genannten Art darstellen, wobei bei den Produkten der Formel (II) einer der Reste R' bzw. R'' auch für Wasserstoff stehen kann, bzw. wobei in der Formel (II)

auch beide R' und R" für Wasserstoff stehen können, falls die Isocyanatgruppe ortho-ständig zur Brücke R''' bzw. im Falle von n = 0 ortho-ständig zum linken aromatischen Ring angeordnet ist;

- 5 R''' für eine die aromatischen Ringe verknüpfende Brücke der oben beispielhaft genannten Art und n für 0 oder 1 steht.

Es ist auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren Ge-
mische aromatischer Diisocyanate einzusetzen, in welchen

- 10 aromatische Diisocyanate mit Isocyanatgruppen gleicher Reaktivität wie beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 2,6-Diisocyanatotoluol vorliegen, falls der Anteil derartiger Diisocyanate mit Isocyanatgruppen gleicher Reaktivität eine obere Grenze von 50, vorzugsweise
15 von 40, Gew.-% bezogen auf das Gesamtgemisch nicht übersteigt.

Zu den besonders bevorzugten, für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Diisocyanaten gehören z.B. 2,4-Di-
isocyanatotoluol, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu

- 20 50 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch an 2,6-Diisocyanato-
toluol, 2,4'-Diisocyanatotoluol, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu 50 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch an 4,4'-
Diisocyanatodiphenylmethan. Weiterhin geeignet sind z.B.
25 2,4'-Diisocyanatodiphenylpropan, 2,4'-Diisocyanatodiphe-
nylsulfid, 2,4'-Diisocyanatodiphenyläther, 2,4'-Diiso-
cyanatodiphenylsulfon, 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfodioxid,
3-Methyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Athyl-4,4'-di-
isocyanatodiphenylmethan, 3-Isopropyl-4,4'-diisocyanato-
diphenylmethan, 3,5-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan,

3,5-Diäthyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan oder 3,5-Diisopropyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Carboxymethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Carboxyäthyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan

- 5 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete, obigen Ausführungen entsprechende Aminogruppen aufweisende s-Triazinderivate sind z.B. Melamin, 6-Chlor-2,4-diamino-s-triazin, Benzoguanamin, Acetoguanamin oder Caprinoguanamin. Melamin ist besonders bevorzugt.
- 10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen die Reaktionspartner in solchen Mengenverhältnissen zum Einsatz, daß für jede Aminogruppe des s-Triazinderivats mindestens 2 Isocyanatgruppen des Diisocyanats im Reaktionsgemisch vorliegen, wobei sich diese Mengenangabe im Falle der 15 Verwendung der obengenannten Gemische ausschließlich auf das Diisocyanat mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bezieht. Im allgemeinen wird das s-Triazinderivat in einem Überschuß des vorgelegten Diisocyanats eingerührt und die hierbei entstehende Lösung bzw. Dispersion anschließend auf 60-180°C, vorzugsweise 100-160°C, gegebenenfalls unter Zusatz bekannter Urethanisierungskatalysatoren, wie Zinkacetylacetonat, erhitzt, bis der Isocyanatgehalt des 20 Reaktionsansatzes den berechneten Abfall zeigt. Das erfindungsgemäße Verfahrensprodukt fällt hierbei als im überschüssigen Diisocyanat unlöslicher Niederschlag aus.
- 25

Nach Abkühlung des Reaktionsansatzes auf Raumtemperatur können die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte durch Filtration und Waschen, beispielsweise mit einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, Chloroform oder Petroläther, in reiner Form erhalten. Die geschilderte Arbeitsweise stellt die 30

mit Abstand bevorzugte Verfahrensweise dar, da bei Verwen-
dung eines NCO/NH₂-Äquivalentverhältnisses von $\geq 2:1$, bei-
spielsweise in Gegenwart inerter Lösungsmittel im allge-
meinen keine erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte, sondern
5 hochvernetzte Umsetzungsprodukte erhalten werden. (Die Mit-
verwendung von die Verfahrensprodukte nicht lösenden un-
polaren Verdünnungsmittel wie z.B. Lösungsbenzinen oder
aromatischen Kohlenwasserstoffen wäre allerdings möglich,
ist im allgemeinen jedoch überflüssig). Im allgemeinen
10 wird der Überschuß der Diisocyanat-Komponente hierbei
so gewählt, daß im Reaktionsgemisch für jedes H₂N-Äquivalent
des s-Triazin-Polyamins 3-10 vorzugsweise 5-8 NCO-Äquivalente
bezogen auf alle Diisocyanate der Diisocyanat-Komponente
vorliegen.

15 Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen sind in praktisch
allen gängigen organischen Lösungsmitteln schwer- bis un-
löslich, ausgenommen z.B. hochpolare, wie Dimethylformamid
oder Dimethylsulfoxid. Die neuen Verbindungen sind hochschmelzend und zer-
setzen sich in der Schmelze. Sie eignen sich als Isocyanat-
20 komponente in Pulverlacken auf Polyurethanbasis und insbe-
sondere als aktive Füllstoffe bei der Herstellung von Poly-
urethankunststoffen nach dem an sich bekannten Isocyanat-
Polyadditionsverfahren. Bei dieser bevorzugten Verwendung
der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die erfindungs-
25 gemäßen Verbindungen vorzugsweise in der zur Herstellung
des Polyurethankunststoffes eingesetzten Isocyanat-Komponente
dispergiert. Derartige Dispersionen der erfindungsgemäßen
Verfahrensprodukte in organischen Polyisocyanaten werden
dann in an sich bekannter Weise mit Polyhydroxypolyäthern
30 und/oder Polyhydroxypolyestern gegebenenfalls in Kombina-
tion mit an sich bekannten Kettenverlängerungsmitteln zu
Polyurethankunststoffen, insbesondere Polyurethanelastomeren,
verarbeitet, die sich dann dank der Mitverwendung der er-
findungsgemäßen Verbindungen durch eine verbesserte Wärme-

standfestigkeit, eine verbesserte Weiterreißfestigkeit, eine verbesserte Bruchdehnung und eine verbesserte Zugfestigkeit auszeichnen.

Falls die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen
5 zur Herstellung derartiger verbesserter Polyurethanskunststoffe beabsichtigt ist, erübrigt sich oft ein Entfernen des bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte im Überschuß eingesetzten Diisocyanats. Vielmehr kann die bei der erfindungsgemäßen Umsetzung anfallende
10 Dispersion der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte im im Überschuß eingesetzten Ausgangsdiisocyanat direkt zur Herstellung der Polyurethanskunststoffe eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die
15 zuletzt genannten Dispersionen mit den in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyätherpolyolen oder Polyesterpolyolen zu NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren umgesetzt und zwar in solchen Mengenverhältnissen, daß in den entstehenden NCO-Präpolymeren sowohl vom unmodifizierten Diisocyanat herrührende Isocyanatgruppen als auch die Isocyanatgruppen der erfindungsgemäßen Verbindungen vorliegen. Diese NCO-Präpolymeren werden dann mit Kettenverlängerungsmitteln beispielsweise einem Diamin der in Beispiel 10 beispielhaft genannten Art zum hochmolekularen Polyurethan-Polyharnstoff
20 umgesetzt, wobei die Menge des Kettenverlängerungsmittels entweder so gewählt wird, daß für alle Isocyanatgruppen des Präpolymeren inkl. den Isocyanatgruppen der dispergierten erfindungsgemäßen Verbindungen in erster Näherung eine Isocyanat-reaktive Gruppe des Kettenverlängerungsmittels
25 zur Verfügung steht oder aber so, daß in erster Näherung
30

lediglich für die Isocyanatgruppen des Präpolymeren, welche nicht von den erfindungsgemäßen Verbindungen herrühren, Iso-
cyanat-reaktive Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zur
Verfügung stehen, wobei ein nachträglicher chemischer Ein-
5 bau der zunächst dispergierten erfindungsgemäßen Verbindungen durch Temperiern der Umsetzungsprodukte bei 100 -
150°C erreicht wird (vgl. Beispiel 10). Insbesondere im
erstgenannten Falle der Verwendung in etwa äquivalenter Mengen des Kettenverlängerungsmittels bezogen auf die Ge-
10 samtmenge der vorliegenden Isocyanatgruppen empfiehlt sich die Mitverwendung der bekannten Polyurethan-Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Zinndioctoat, Diazobicyclooctan und/oder Dimethyltetrahydropyrimidin.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 1000 g (5,75 Mol) Toluylendiisocyanat (2,4- und 2,6-Isomere im Verhältnis 80:20) und 72,5 g (0,575 Mol) Melamin werden unter kräftigem Rühren 3 Stunden auf 120 bis 5 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Aceton isocyanatfrei gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum fallen 373 g eines farblosen, in organischen Lösungsmitteln extrem schwerlöslichen Produkts an. Ausbeute, berechnet auf ein Additionsprodukt 10 von Melamin und Toluylendiisocyanat im Mol-Verhältnis 1:3, 98 %, Fp = 350-380 (Z).

Analyse: MG 648 C₃₀H₂₄N₁₂O₆

	C	H	N
Berechnet	55,4	3,7	26,0
Gefunden	55,6	3,7	26,3

15 Das Triisocyanat reagiert in der Kälte (RT) nur langsam mit aliphatischen Aminen wie Di-n-butylamin. Der NCO-Wert ist deshalb bei RT erst nach längerer Reaktionszeit feststellbar:

	Titrationszeit (min)	NCO (%)
20	15	5,5
	30	10,8
	60	14,7
	120	19,0

Wenn die Titration bei 50-70°C durchgeführt wird, findet man 25 hingegen schon nach 3 bis 5 Minuten einen NCO-Wert von 19,3 % (berechnet 19,5 %).

Beispiel 2 (Vergleich)

Eine Mischung aus 63 g (0,5 Mol) Melamin und 313 g (1,8 Mol) des Toluylendiisocyanat des Beispiele 1 in 1 l Nitrobenzol wird auf 140°C erhitzt. Nach 45 Minuten ist der Reaktions-
5 ansatz nicht mehr rührbar. Er wird mit Aceton verdünnt und abgesaugt. Der getrocknete Niederschlag weist einen NCO-Wert von 2,5 % auf (berechnet 19,5 %).

Beispiel 3 (Vergleich)

31,5 g (0,25 Mol) Melamin und 480 g (3 Mol) 1,3-Phenylen-
10 diisocyanat werden 7 Stunden unter kräftigem Rühren auf 100-140°C erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit Chloroform verdünnt und abgesaugt. Der im Vakuum getrocknete Niederschlag weist einen NCO-Wert von 10,9 % auf (berechnet 20,8 %).

15 Beispiel 4

31,5 g (0,25 Mol) Melamin und 500 g (2 Mol) eines Diphenylmethandiisocyanats mit ca. 40 % 4,4'-Isomeren und 60 % 2,4'-Isomeren werden 4 Stunden unter kräftigem Rühren auf 100°C erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit Chloroform /Petroläther verdünnt und abgesaugt. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 200 g (91 %). Festpunkt 252-60°C (Zersetzung).

Analyse (MG 876) C₄₈H₃₆N₁₂O₆

 C H N

Berechnet 65,8 4,12 19,2

25 Gefunden 65,4 3,90 18,0

NCO-Wert 13,9 % (theoretisch 14,4 %)

Beispiel 5 (Vergleich)

Eine Mischung aus 12,6 g (0,1 Mol) Melamin und 250 g (1 Mol) geschmolzenem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat wird auf 120°C erhitzt. Nach 30 Minuten ist der Reaktionsansatz fest.

5 Beispiel 6

7,6 g (0,06 Mol) Melamin und 252 g (1 Mol) 2,4'-Diisocyanato-diphenyläther werden 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit Methylenechlorid/Petroläther verdünnt und abgesaugt. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 48 g (91 %). Festpunkt 265-68°C.

Analyse: (MG 882) C ₄₅ H ₃₀ N ₁₂ O ₉		
	C	H
Berechnet	61,2	3,4
Gefunden	59,8	3,1
15	NCO-Wert 13,1 % (theoretisch 14,3 %)	

Beispiel 7

Zu 7,1 kg (40,8 Mol) 2,4-Toluylendiisocyanat werden bei RT unter Röhren 0,567 kg (4,5 Mol) Melamin zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 125-130°C erhitzt. Nach 2 Stunden wird auf 80-85°C abgekühlt. Anschließend wird das Melamin-triisocyanat in Form einer feinverteilten Aufschlämmung enthaltende überschüssige 2,4-Toluylendiisocyanat mit 27,31 kg (13,7 Mol) eines difunktionellen Polypropylenglykols (OH-Zahl 56) präpolymerisiert. Nach 4 bis 5 Stunden

bei 80-85°C weist das Präpolymer einen NCO-Wert von 3,2-
3,4 % auf. Wird die NCO-Bestimmung in der Hitze oder in
Dimethylsulfoxid-Lösung durchgeführt, wird ein NCO-Wert
von 4,4-4,6 % bestimmt, da dann auch der NCO-Gehalt
5 des Melamin-Diisocyanat-Adduktes miterfaßt wird.

Der Feststoffanteil des Präpolymers beträgt 8,4 %, seine
Viskosität liegt bei 4500 cP (25°C).

Beispiel 8

14,4 g (0,11 Mol) Melamin und 336 g (1,34 Mol) eines Diphe-
10 nylmethandiisocyanats mit ca. 40 % 4,4'-Isomeren- und 60 %
2,4'-Isomerenanteil werden 4 Stunden unter kräftigem Rüh-
ren auf 100°C erhitzt. Anschließend werden 1000 g eines
difunktionellen Polyätherdiols (OH-Zahl 28) bei 80°C zu-
gesetzt. Nach 3 Stunden bei 90°C weist das Präpolymer einen
15 NCO-Wert von 3,6 % auf. Sein Feststoffgehalt beträgt 7,4 %.

Beispiel 9

27,5 g (0,24 Mol) Äthylenglykolmonobutyläther in 100 ml
Chlorbenzol werden mit 50 g (0,08 Mol) der im Beispiel 1
isolierten Verbindung vermischt. Der Reaktionsansatz wird
20 auf 130°C erhitzt. Er ist nach 90 Minuten nicht mehr rühr-
bar. Bei Zusatz von 0,5 g Dibutylzinndilaurat unter sonst
gleichen Bedingungen ist der Reaktionsansatz bereits nach
20 Minuten nicht mehr rührbar, bei Zusatz von 0,5 g Dime-

thyltetrahydropyrimidin schon nach 14 Minuten.

Das Triisocyanat reagiert also unter den üblichen Bedingungen zum Urethan ab.

Beispiel 10

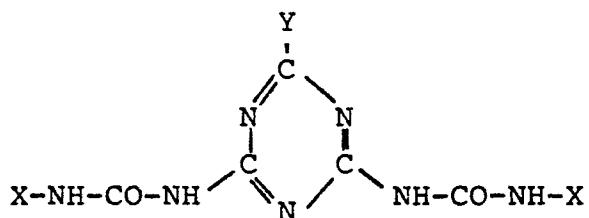
- 5 100 Gew.-Teile des in Beispiel 7 hergestellten, modifizierten NCO-Präpolymeren werden bei 60 bis 80°C im Vakuum entgast und anschließend mit 6 Gew.-Teilen 3,5-Diäthyl-1-methyl-2,4-diaminobenzol innerhalb von 30 Sekunden verührt. Je die Hälfte des Reaktionsansatzes wird dann in
10 eine auf 110 bzw. 130°C heiße Metallform gegossen. Die Gießzeit beträgt ca. 2 Minuten. Nach 4 bis 5 Minuten kann der Gießling entformt werden. Nach Temperung bei 110°C (24 Stunden) und bei 130°C werden jeweils die mechanischen Eigenschaften des Elastomers bestimmt:

15	<u>Tempertemperatur</u>		
	110°C	130°C	
Zugfestigkeit	(DIN 53504)	7,5 MPa	14,0 MPa
Bruchdehnung	(DIN 53504)	350 %	650 %
Weiterreißwiderstand	(DIN 53515)	170 N	230 N
20 Shore Härte A	(DIN 53505)	77	76
Elastizität	(DIN 53512)	60	60

Aus der Zunahme der Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Weiterreißfestigkeit bei gleicher Härte ist erkennbar, daß erst nach Temperung des Elastomeren bei $\geq 130^\circ\text{C}$ der Füllstoff in
25 die PU-Matrix eingebaut wird, was in dem verstärkenden Effekt deutlich sichtbar wird.

Patentansprüche

1) Polyisocyanate der Formel



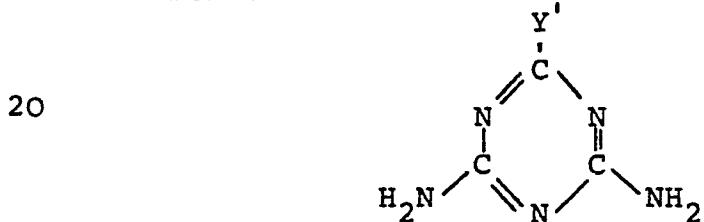
in welcher

- 5 X für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der höher-reaktiven Isocyanatgruppe aus einem organischen Diisocyanat mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion erhalten wird, und
- 10 Y für einen Chlor-, Brom-, C₁-C₈-Alkyl-, C₁-C₈-Alkoxy-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₆-C₁₀-Aroxy-Rest oder einen Rest der Formel -NH-CO-NH-X steht.

2) Polyisocyanate der Formel gemäß Anspruch 1, für welche

- 15 X für einen 3-Isocyanato-4-methyl-toluyl- oder einen 4-(o-Isocyanatobenzyl)-phenylrest und
Y für -NH-CO-NH-X steht.

3) Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyamine der Formel



mit Diisocyanaten der Formel



in einem molaren NCO/NH_2 -Verhältnis von mindestens 2:1 zur Reaktion bringt, wobei

- 5 X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und
Y' für eine $-NH_2$ -, $-Cl$ -, $-Br$ -, C_1-C_8 -Alkyl-, C_1-C_8 -Alkoxy-, C_6-C_{10} -Aryl- oder C_6-C_{10} -Aroxy-Gruppe steht.
- 10 4) Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyamin der genannten Formel Melamin und als Diisocyanat der genannten Formel 2,4-Diisocyanatotoluol, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,6-Diisocyanatotoluol, und/oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, gegebenenfalls im Gemisch mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verwendet.
- 15 5) Verwendung der Polyisocyanate gemäß Anspruch 1 als einbaufähige Füllstoffe bei der Herstellung von Polyurethanskunststoffen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>DE - A - 2 653 408</u> (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH)</p> <p>* Ansprüche 1,5 *</p> <p>---</p> <p><u>DE - A - 2 436 740</u> (BAYER)</p> <p>* Anspruch 1 *</p> <p>---</p> <p><u>FR - A - 2 243 936</u> (ARIES)</p> <p>* Anspruch 8 *</p> <p>---</p>	1,3	C 07 D 251/18 251/50 251/52 251/70 C 08 G 18/79
A	<u>DE - A - 1 943 635</u> (BAYER)	3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?)
A	<u>DE - B - 2 032 547</u> (BAYER)		C 07 D 251/18 251/50 251/52 251/70 C 08 G 18/79
	<u>DE - A - 2 507 682</u> (BAYER)	1,5	
	* Ansprüche *		

			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
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	09-11-1978	FROELICH	