



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 143/38  
C 07 C 139/14

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

**631 161**

⑮① Gesuchsnummer:	10886/77	⑮③ Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
⑮② Anmeldungsdatum:	06.09.1977		
⑮③ Priorität(en):	07.09.1976 DE 2640103	⑮④ Erfinder:	Dieter Dieterich, Leverkusen (DE)
⑮④ Patent erteilt:	30.07.1982		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.07.1982	⑮⑥ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑮⑤ **Verfahren zur Herstellung stabilisierter Zubereitungen aromatischer Isocyanatosulfonsäuren.**

⑮⑦ Die Lagerstabilität von feindispersen, festen, durch Sulfonierung von aromatischen Isocyanaten erhaltenen, aromatischen Isocyanatosulfonsäuren wird erhöht. Entweder führt man die Sulfonierung der aromatischen Isocyanate in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit durch, welche für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren kein Lösungsmittel darstellt, und welche einen über 90°C liegenden Siedepunkt aufweist, wobei man nach Beendigung der Sulfonierungsreaktion die besagte Flüssigkeit zumindest teilweise in dem Sulfonierungsprodukt belässt, oder man vermengt, in Abwesenheit einer Flüssigkeit der weiter oben definierten Art hergestellte, feste, feindisperse, aromatische Isocyanatosulfonsäuren mit einer derartigen Flüssigkeit.

Die erhaltenen stabilisierten Isocyanatosulfonsäuren können zur Herstellung von Polyurethanen verwendet werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erhöhung der Lagerstabilität von feindispersen, festen, durch Sulfonierung von aromatischen Isocyanaten erhaltenen, aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) man die Sulfonierung der aromatischen Isocyanate in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit durchführt, welche für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren kein Lösungsmittel darstellt, und welche einen über 90°C liegenden Siedepunkt aufweist, wobei man nach Beendigung der Sulfonierungsreaktion die besagte Flüssigkeit zumindest teilweise in dem Sulfonierungsprodukt belässt, oder
- b) man in Abwesenheit einer Flüssigkeit der unter a) definierten Art hergestellte, feste, feindisperse, aromatische Isocyanatosulfonsäuren mit einer derartigen Flüssigkeit vermengt.

2. Nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 erhaltenes lagerstables Produkt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Lagerstabilität von feindispersen, festen, durch Sulfonierung von aromatischen Isocyanaten erhaltenen, aromatischen Isocyanatosulfonsäuren.

Sulfonsäuren aromatischer Di- bzw. Polyisocyanate sind bekannt. Sie werden in einfacher Weise durch Umsetzung entsprechender aromatischer Di- bzw. Polyisocyanate mit Sulfonierungsmitteln wie Schwefeltrioxid, Addukten des Schwefeltrioxids, Oleum, Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäure erhalten (z.B. DT-OS 2 227 111, DT-OS 2 359 615, US-PS 3 826 769).

Je nach verwendetem Isocyanat und dem Grad der Sulfonierung können feste, harzartige oder pulverförmige Sulfonierungsprodukte oder Lösungen der sulfonierten Isocyanate in unverändertem Ausgangsisocyanat erhalten werden.

Während die Handhabung flüssiger sulfonierter Polyisocyanate keinerlei Schwierigkeiten mit sich bringt, ergeben sich bei der Herstellung, der Lagerung und der Verwendung fester pulverförmiger Isocyanatosulfonsäuren erhebliche Probleme.

So fallen diese Produkte bei der Herstellung häufig so feinteilig an, dass die Abtrennung und Reinigung vom flüssigen Reaktionsmedium Schwierigkeiten bereitet. Die getrockneten Produkte stauben beim Ab- und Umfüllen. Vor allem aber sind so hergestellte Trockenpulver nicht lagerstabil. Während der Lagerung steigen der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt an und die Produkte werden in organischen Lösungsmitteln sowie in den bei der Herstellung von Polyurethanen üblicherweise verwendeten Polyestern, Polyäthern und Polyolen zunehmend unlöslich.

Zwar besteht das Problem einer ausreichenden Lagerstabilität bei Polyisocyanaten ganz allgemein und ist daher dem Fachmann im Prinzip vertraut; bei den festen pulverförmigen Isocyanatosulfonsäuren tritt die Beeinträchtigung der Qualität nach der Herstellung jedoch in so kurzer Zeit, z.B. bereits nach wenigen Tagen, ein, dass die Herstellung technisch brauchbarer Polyadditionsprodukte dadurch ganz erheblich erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

Andererseits besteht ein technisch-wirtschaftliches Bedürfnis neben oder anstelle der bekannten üblichen Di- und Polyisocyanate auch Polyisocyanatosulfonsäuren im Rahmen der Polyadditionschemie einzusetzen, da diese Isocyanate hervorragende Ausgangsprodukte zur Herstellung hydrophiler, insbesondere wasserdispergierbarer Polyurethane darstellen und da sie ausserdem vom physiologischen bzw. gewerbehygienischen Gesichtspunkt besonders vorteilhaft erscheinen, da sie keinen Dampfdruck aufweisen und beim Ab-

bau wasserlösliche Amino-sulfonsäuren liefern. Bisher wurde bei der Herstellung von Polyurethanen auf der Basis von sulfoniertem Toluylendiisocyanat so verfahren, dass man entweder anstelle des reinen Diisocyanats das daraus hergestellte

- 5 Präpolymer sulfonierte (US-PS 3 826 769), oder man stellte die Isocyanatosulfonsäure erst kurz vor der Weiterverarbeitung zum Polyurethan her (US-PS 3 826 769). Die erste Methode hat den Nachteil, dass man in der Verwendung des Sulfonierungsmittels beschränkt ist, da z.B. Schwefeltrioxid bei der Einwirkung auf Polyätherpräpolymere Zersetzungserscheinungen hervorruft. Nimmt man zur Sulfonierung Schwefelsäure, so ist eine gleichzeitige Kettenverlängerung unter Ausbildung von Harnstoffgruppen unvermeidlich. Auch lassen sich nach dieser Methode nur ganz oder teilweise freie Isocyanate sulfonieren, nicht dagegen in der Form von Urethanen vorliegende Produkte. Bei einem NCO-Präpolymer werden also nur die endständigen Isocyanateinheiten sulfoniert.

Die zweite Methode ist technisch nicht zu praktizieren, da dem Hersteller eines Polyurethans nicht zuzumuten ist, vorher eine Isocyanatsulfonierung durchzuführen.

Es ist auch vorgeschlagen worden (US-Patentschrift 3 826 769), die Isocyanatosulfonsäuren unmittelbar nach ihrer Herstellung in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Aceton, zu lösen und als Lösung zur Anwendung zu bringen. Auch diese Methode ist in der technischen Praxis nicht realisierbar, da z.B. eine Lösung von sulfoniertem Toluylendiisocyanat in Aceton höchstens wenige Stunden stabil ist und danach rasch Trübung und Niederschlagsbildung eintritt.

Es ist daher nicht überraschend, dass feste Isocyanatosulfonsäuren bisher keinen Eingang in die Technik gefunden haben.

Es bestand daher die Aufgabe, Isocyanatosulfonsäuren so herzustellen, bzw. so zu stabilisieren, dass sie problemlos zu lagern und anzuwenden sind und ihre Löslichkeit in organischen Medien auch nach längerer Lagerung erhalten bleibt.

Die vorliegende Erfindung weist einen Weg zur Lösung dieser Aufgabe. Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, dass sich Isocyanatosulfonsäuren durch Zusatz einer unpolaren inerten hochsiedenden Flüssigkeit, die die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren bei Raumtemperatur nicht löst, also als Suspendiermittel wirkt, wirksam stabilisieren lassen. Bereits ein Zusatz von ca. 10% des Suspendiermittels reicht zur Stabilisierung aus, wobei ein schwach feuchtes, nicht staubendes Pulver erhalten wird. Man kann jedoch auch wesentlich grössere Mengen des Suspendiermittels zur Anwendung bringen und erhält dann Suspensionen der Polyisocyanatosulfonsäuren bzw. pastenartige Produkte, die gut gehandhabt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Erhöhung der Lagerstabilität von feindispersen, festen, durch Sulfonierung von aromatischen Isocyanaten erhaltenen, aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 55 a) man die Sulfonierung der aromatischen Isocyanate in Gegenwart einer inerten Flüssigkeit durchführt, welche für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren kein Lösungsmittel darstellt, und welche einen über 90°C liegenden Siedepunkt aufweist, wobei man nach Beendigung der Sulfonierungsreaktion die besagte Flüssigkeit zumindest teilweise in dem Sulfonierungsprodukt belässt, oder
- 60 b) man in Abwesenheit einer Flüssigkeit der unter a) definierten Art hergestellte, feste, feindisperse, aromatische Isocyanatosulfonsäure mit einer derartigen Flüssigkeit vermengt.

Erfindungsgemäss herstellbar sind lagerstabile in Form eines Feuchtpulvers, einer Paste oder einer Suspension vorliegende Gemische, vorzugsweise enthaltend

- a) 20-90 Gew.-% an festen, feindispersen, aromatischen Isocyanatosulfonsäuren und
- b) 80-10 Gew.-% einer unpolaren, gegenüber Isocyanatgruppen und Sulfonsäuregruppen inerten, die unter a) genannten aromatischen Isocyanatosulfonsäuren nicht lösenden Flüssigkeit, welche einen Siedepunkt von über 90°C aufweist.

Als erfindungsgemäss zu stabilisierende aromatische Isocyanatosulfonsäuren eignen sich alle festen aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, wie sie bei der Sulfonierung von Mono-, Di- oder Polyisocyanaten in feinteiliger Form anfallen, z.B. die Sulfonierungsprodukte von Phenylisocyanat, p-Tolylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, p-Nitrophenylisocyanat, p-Methoxyphenylisocyanat, m-Chlorphenylisocyanat, m-Chlormethylphenylisocyanat, p-Chlormethylphenylisocyanat, 4,4'-Stilbendiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, 3,3'- bzw. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dimethylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenylcyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-benzophenon, 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfon, 4,4'-Diisocyanato-diphenyläther, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dibrom-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diäthyl-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-äthylen-(1,2), 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-sulfid, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-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 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 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 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 Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, 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.

Bevorzugt sind pulverförmige sulfonierte Di- und Triisocyanate, insbesondere die in allgemeinen in Form der Dimeren vorliegenden Mono- u. Disulfonsäuren von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, und insbesondere 2,4-Diisocyanato-toluol und 2,6-Diisocyanato-toluol sowie den aus diesen Isomeren bestehenden Gemischen. Die Herstellung derartiger pulverförmiger Polyisocyanate ist beispielsweise in US-PS 3 826 769, der Deutschen Patentanmeldung P 2 524 476.2 oder in der Deutschen Patentanmeldung P 2 615 876.9 beschrieben.

Pulverförmige, erfindungsgemäss zu stabilisierende aromatische Isocyanatosulfonsäuren entstehen im allgemeinen dann, wenn man in Analogie zu den in diesen Literaturstellen beschriebenen Verfahrensweisen die Sulfonierung in überschüssigem Isocyanat oder einem inerten organischen Suspensionsmittel wie z.B. Dichloräthan oder Tetrachloräthan durchführt. Die Teilchengrösse der als feinteilige Pulver anfallenden Isocyanatosulfonsäuren kann darüber hinaus durch ge-

eignete Wahl des Suspensionsmittels, die Temperatur bei welcher die Sulfonierung durchgeführt wird und die Rührgeschwindigkeit während der Sulfonierung eingestellt werden. Der Zusatz von Tensiden führt im allgemeinen zu einer Verringerung der Teilchengrösse. Die erfindungsgemäss zu stabilisierenden aromatischen Isocyanatosulfonsäuren weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,0005 und 0,5 mm auf.

Flüssige, ansulfonierte aromatische Polyisocyanatgemische, wie sie z.B. in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 227 111, 2 359 614 oder 2 359 615 beschrieben sind, stellen keine erfindungsgemäss zu stabilisierenden Isocyanatosulfonsäuren dar.

In den erfindungsgemäss hergestellten lagerstabilen Gemischen liegen als zweite, stabilisierend wirkende Komponente inerte organische Flüssigkeiten eines über 90°C, vorzugsweise über 110°C liegenden Siedepunkts vor, welche weitgehend unpolar und mit Wasser nicht mischbar sind und welche darüber hinaus für die Isocyanatosulfonsäuren keine Lösungsmittel darstellen.

Beispiele für derartige Verbindungen sind vor allem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Octan, Iso-octan, Nonan, Decan, Undecan, Eicosan, sowie Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, wie sie z.B. in technischen Benzin- und Paraffinölfractionen, Testbenzinen sowie in Mineralölen vorliegen; z.B. Solventnaphtha, Waschbenzin, Petroleum, Paraffinöl, polymerisierte Olefine, wie flüssiges Polypropylen und Polybuten, Tetraisobuten, Methylcyclohexan, Cyclododecan, Dimethylcyclohexan, Terpentinöl, Decalin.

Weiterhin eignen sich aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m-, p-Xylol, technische Aromatengemische, Cumol, Pseudocumol, Hemellit, p-Cymol, Tetramethylbenzole, Diisopropylbenzole, Isododecylbenzol, Tetralin. Auch Halogenkohlenwasserstoffe, Ketone, Ester und Äther kommen grundsätzlich in Betracht, sofern sie hinreichend apolar sind, d.h. die Isocyanatsulfonsäure nicht lösen. Dies ist im allgemeinen dann der Fall, wenn der reine Kohlenwasserstoffanteil des Suspensionsmittels mindestens 70 Gew.-% beträgt. Beispiele sind: Dibutyläther, Di-sec. butyläther, Diisooamyläther, Methylisobutylketon, 4-Heptanon, 5-Methyl-3-heptanon, 2-Undecanon, Dinonylketon, Dioctylphthalat, Trioctylphosphat, Dioctyladipat.

Eine weitere Gruppe geeigneter Substanzen sind Perchlorkohlenwasserstoffe, z.B. hochchlorierte Paraffine sowie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chlorcyclohexan.

Wie aus dieser beispielhaften Aufzählung bereits ersichtlich, sind hier unter «inerten Flüssigkeiten» solche zu verstehen, welche gegenüber Sulfonsäuregruppen und gegenüber Isocyanatgruppen keinerlei Reaktionsbereitschaft zeigen. Flüssigkeiten, die diesen Voraussetzungen und den oben definierten Bedingungen entsprechen, sind für die Ausführungsform b) des erfindungsgemässen Verfahrens geeignet.

Flüssigkeiten, welche gemäss Ausführungsform a) des erfindungsgemässen Verfahrens eingesetzt werden, müssen darüber hinaus auch gegenüber den Sulfonierungsmitteln unter den angewandten Reaktionsbedingungen inert sein. Die meisten beispielhaft genannten Flüssigkeiten sind gegenüber Sulfonierungsmitteln inert, können also ohne weiteres auch als Lösungsmittel für die Sulfonierung gemäss Ausführungsform a) eingesetzt werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind bekanntermassen prinzipiell selbst sulfonierbar. Ihre Verwendbarkeit ist keinen Einschränkungen unterworfen, wenn sie gemäss Ausführungsform b) im Anschluss an die Sulfonierung dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Dagegen ist ihr Einsatz als Lösungsmittel für die zu sulfonierenden Isocyanate nur bedingt möglich, nämlich dann, wenn sie erheblich langsamer mit Sulfonierungsmitteln reagieren als die

zu sulfonierenden Isocyanate, oder wenn eine geringfügige Mitsulfonierung dieser Kohlenwasserstoffe nicht stört. So können z.B. Chlorbenzol und Dichlorbenzol als Lösungsmittel für Sulfonierungen eingesetzt werden, dagegen werden Toluol, Xylol, Cumol vorzugsweise nach der Sulfonierung zugesetzt. Bei der Herstellung von Isocyanatopolysulfonsäuren (Derivate mit mehr als einer Sulfonsäuregruppe pro Molekül an zur Sulfonierung eingesetztem Ausgangsisocyanat) muss berücksichtigt werden, dass schon die Disulfonierung erheblich langsamer und schwieriger verläuft als die Monosulfonierung. In diesen Fällen sollten daher bei der Sulfonierung nur gegenüber Schwefeltrioxid inerte Lösungsmittel Anwendung finden. Die erfindungsgemässe Stabilisierung erfolgt im Falle der genannten Polysulfonsäuren im übrigen unabhängig von der Art des verwendeten Stabilisierungsmittels, vorzugsweise erst nach der Sulfonierung und nach Entfernen von überschüssigem Sulfonierungsmittel gemäss Ausführungsform b).

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Stabilisierung der Isocyanato-sulfonsäuren kann nach 2 Varianten erfolgen:

Man kann beispielsweise die Sulfonierung des Isocyanats wie in den oben angegebenen Literaturstellen beschrieben durchführen, wobei jedoch die erfindungswesentliche Flüssigkeit vor oder während der Sulfonierung dem zu sulfonierenden Isocyanat zugesetzt wird. Nach Beendigung der Sulfonierungsreaktion kann dann gegebenenfalls ein Teil des eingesetzten Zusatzmittels beispielsweise durch Filtrieren oder Absaugen im Vakuum entfernt werden. Wesentlich bei dieser Variante ist lediglich, dass noch eine solche Menge an erfindungswesentlicher Flüssigkeit im Sulfonierungsprodukt verbleibt, die den Mengenverhältnissen der Komponenten in den erfindungsgemäss erhaltenen Gemischen entspricht.

Man kann auch die Sulfonierung beispielsweise wie in den obengenannten Literaturstellen beschrieben in Abwesenheit von den genannten Flüssigkeiten durchführen und das gegebenenfalls noch feuchte, einen Restgehalt an Hilfslösungsmittel wie Dichloräthan oder einen Restgehalt an unsulfoniertem flüssigen Ausgangsisocyanat enthaltende Produkt mit dem erfindungsgewesentlichen Suspendiermittel vermischen. Wesentlich ist, dass das sulfonierte Isocyanat möglichst unmittelbar nach seiner Herstellung vollständig von dem beschriebenen Suspendiermittel umhüllt bzw. durchdrungen wird, ohne jedoch darin gelöst zu werden.

Je nach Menge des in den erfindungsgemäss erhaltenen Gemischen vorliegenden Suspendiermittels stellen die genannten festen Feuchtpulver, Pasten oder Suspensionen dar. Im allgemeinen wird die Menge des Suspendiermittels, d.h. bei der erstgenannten Variante des im Gemisch verbleibenden Suspendiermittels so bemessen, dass Gemische entstehen, welche 20-90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-% an aromatischer Isocyanatosulfonsäure und 80 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% an stabilisierend wirkender Flüssigkeit enthalten. Der mittlere Teilchendurchmesser der feindispersen Isocyanatosulfonsäuren beträgt im allgemeinen 0,5-500 Mikron. Besonders feinteilige und sedimentationsstabile Suspensionen der sulfonierten Isocyanate können dann erhalten werden, wenn das Suspendiermittel als Reaktionsmedium für die Sulfonierung eingesetzt wird. Hierbei wird z.B. das Ausgangsmaterial in der Flüssigkeit gelöst und anschliessend in Analogie zu den Verfahrensweisen der obengenannten Literaturstellen sulfoniert, wobei das sulfonierte Isocyanat unmittelbar als Suspension anfällt.

Die genannten stabilisierten Zubereitungen können noch Additive enthalten, wodurch die stabilisierende Wirkung erhöht wird oder zusätzliche Stabilisierungseffekte, z.B. gegenüber Vergilbung, erreicht werden können. Hierzu zählen dem Fachmann bekannte Lichtschutzmittel, wie sterisch gehinderte Phenole, UV-Absorber, sowie nichtsulfonierte übliche Poly-

isocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate mit niedrigem Dampfdruck, ferner Organopolysiloxane und Chlorfluorkohlenstoffoole. Die stabilisierten Zubereitungen sind lager- und versandstabil und eignen sich zur Herstellung von Polyurethanen der verschiedensten Art, z.B. Elastomeren, Schaumstoffen, Beschichtungen, Formkörpern, Klebstoffen. Während Kohlenwasserstoffe, wie Octan, Toluol, Xylol bei oder nach der Herstellung bzw. Applikation des Polyurethans verdampfen, bleiben hochsiedende Produkte, wie Phosphate, Phthalate, Polychlorparaffine als Weichmacher oder Mikrotröpfchen im fertigen Polyurethan enthalten.

Die stabilisierten Isocyanatsulfonsäuren sind auch nach längerer Lagerung in Polyestern und Polyäthern löslich. Die daraus hergestellten Polyurethane sind frei von Inhomogenitäten und Trübungen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäss erhaltenen Pasten und Feuchtpulver ist der verringerte Bedarf an Flüssigkomponenten bei der Herstellung der Reaktionsmischungen bzw. deren verringerte Viskosität bei gegebener Rezeptur.

Ferner ist die Menge an bei der Mischung zwangsläufig eingebrachter Luft erheblich geringer, die Mischungen enthalten weniger oder keine Schaumbälchen und liefern homogenere Reaktionsmischungen.

#### Beispiel 1

1914 g (11 Mol) Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 2,4 : 2,6 = 80 : 20) werden bei 23-30°C im Verlauf von ca. 20 Stunden unter Rühren mit 335 g (4,2 Mol) Schwefeltrioxid umgesetzt, wobei eine dickflüssige Suspension der dimeren Toluylendiisocyanat-monosulfonsäure im Toluylendiisocyanat entsteht. Das Schwefeltrioxid wird mittels eines schwachen Stickstoffstroms aus erwärmtem 65%igem Oleum freigesetzt und gasförmig mit Stickstoff verdünnt auf die Oberfläche des gerührten Isocyanates aufgeleitet. Die erhaltene Suspension wird mit 500 ml Toluol verdünnt, abgesaugt, und der feste Rückstand 2 mal mit 500 ml Toluol angeschlämmt und abgesaugt. Das Toluol-feuchte Produkt wird abgefüllt. Ausbeute 1285 g, Gehalt an Toluol 23%, Trockensubstanz 990 g, entsprechend 93% der Theorie.

Das Produkt ist ein schwach feuchtes Pulver, das sich ohne zu stauben sehr gut handhaben lässt. Es ist leicht ab- und umzufüllen, backt nicht zusammen und klebt nicht am Spatel.

#### Vergleichsversuch

200 g des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Feuchtpulvers wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet und das trockene Pulver abgefüllt. Ausbeute: 154 g. Das Produkt staubt beim Umfüllen.

#### Beispiel 2

13 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 1 Monat gelagerten Produkts werden in 100 g Tetrahydrofuran gelöst. Man erhält eine klare Lösung, die nach 1 Stunde ganz schwache Trübung zeigt.

Wiederholung mit 10 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch liefert eine trübe Lösung. Nach 1 h bildet sich ein Niederschlag.

#### Beispiel 3

1,3 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 1 Monat gelagerten Produktes werden in 10 g Aceton gelöst. Man erhält eine klare Lösung. Nach 3 h tritt starke Trübung infolge Reaktion mit dem Aceton auf. Wiederholung mit 1 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch liefert eine stark trübe Lösung aus der sich rasch flockiger Niederschlag abscheidet.

#### Beispiel 4

26 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 2 Monate gelagerten Produkts werden bei 50°C in 100 g Tris-chloräthylphosphat gelöst. Es entsteht eine klare niederviskose Lösung, die sich innerhalb von 10 Tagen nicht verändert.

Wiederholung mit 20 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch liefert eine stark trübe Lösung, die nach 3 Tagen viskos wird und nach 8 Tagen geliert.

Dasselbe ungünstige Ergebnis wird erhalten, wenn 20 g des trockenen 2 Monate gelagerten Pulvers zunächst mit 6 g Toluol angepastet und dann gelöst werden.

#### Beispiel 5

13 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 1 Monat gelagerten Produkts werden bei Raumtemperatur mit 100 g Tetraäthylenglykol verrührt. Unter Erwärmung entsteht eine klare Lösung. Bei Wiederholung des Versuchs mit 10 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch muss auf 60°C erwärmt werden, um eine Lösung zu erhalten. Die Lösung ist schwach trüb.

#### Beispiel 6

13 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 2 Monate gelagerten Produkts werden bei 50°C mit 100 g eines Adipinsäure-Diäthylglykol-Polyesters (OH-Zahl 56, Molgewicht 2000) und 20 g Toluol verrührt. Man erhält eine viskose klare Lösung. Führt man den Vergleich mit 10 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch durch, so erhält man eine stark trübe Lösung höherer Viskosität.

#### Beispiel 7

Eine Lösung von 43,5 g (0,25 Mol) Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 80 : 20) in 102 g eines chlorierten Paraffins («Witaclor 40 NV», Hersteller: Dynamit Nobel; Chlorgehalt 40%) wird gemäss Beispiel 1 mit 22 g Schwefeltrioxid sulfoniert. Man erhält eine 30%ige Dispersion des sulfonierten Isocyanats in Chlorparaffin. Beim längeren Stehen tritt Sedimentation ein. Redispersierbarkeit ist auch nach längerer Lagerung gegeben.

Die Löslichkeit gelagerter Proben in Tetrahydrofuran, Trischloräthylphosphat und Polypropylenglykol (MG 2000) ist gut. Die Lösungen sind klar.

#### Beispiel 8

Eine Lösung von 87 g (0,5 Mol) Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 80 : 20) in 87 g trockenem Chlorbenzol wird

gemäss Beispiel 1 mit 40 g (0,5 Mol) Schwefeltrioxid sulfoniert. Man erhält eine bemerkenswert stabile feinteilige Dispersion des sulfonierten Isocyanats in Chlorbenzol. Erst nach 3 Tagen macht sich Sedimentation bemerkbar. Redispersierbarkeit ist auch nach längerer Lagerung gegeben. Die Löslichkeit gelagerter Proben in Tetrahydrofuran, Tris-chloräthylphosphat und Polypropylenglykol (MG 2000) ist gut. Die Lösungen sind klar. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn anstelle von Toluylendiisocyanat 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt wird.

#### Beispiel 9

Eine Lösung von 261 g (1,5 Mol) 2,4-Toluylendiisocyanat in 700 g 1,2-Dichloräthan wird gemäss Beispiel 1 mit 120 g Schwefeltrioxid sulfoniert. Die erhaltene Suspension wird abgesaugt, der Filtrückstand mit Dichloräthan gewaschen und nochmals scharf abgesaugt.

50 g des noch feuchten Produkts werden mit 10 g Dioctylphthalat angepastet.

Nach 1 Monat ist das Produkt in Tetrahydrofuran und Polypropylenglykol klar löslich.

#### Beispiel 10

50 g des in Beispiel 9 erhaltenen Produkts werden mit 10 g Paraffinöl in der Reibschale angepastet. Man erhält eine dicke Paste, die nach 1 Monat in Tetrahydrofuran klar löslich ist.

#### Beispiel 11

50 g des in Beispiel 9 erhaltenen Produkts werden mit 10 g Tri-octyl-phosphat vermischt. Es wird eine Dispersion erhalten, die nach 1 Monat in Tetrahydrofuran oder Polypropylenglykol klar löslich ist.

#### Beispiel 12

26 g des nach Beispiel 1 erhaltenen und 2 Monate gelagerten Produkts werden bei 70°C mit 100 g eines Polypropylenglykols vom Molgewicht 2000 verrührt. Man erhält eine klare Lösung des Reaktionsproduktes.

Führt man den Versuch mit 20 g des trockenen Pulvers aus dem Vergleichsversuch durch, so erhält man eine milchig-trübe Lösung.

Mit einem 4 Monate gelagerten Produkt wird dasselbe Ergebnis erhalten. Auch bei 40°C tritt nach längerem Rühren Lösung ein.