

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78100451.0**

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 08 G 18/38**

⑱ Anmeldetag: **20.07.78**

⑳ Priorität: **30.07.77 DE 2734574**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.02.79 Bulletin 79/3**

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB**

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

⑦② Erfinder: **Schwindt, Jürgen, Dr.**  
**Heymannstrasse 38**  
**D-5090 Leverkusen. (DE)**

⑦② Erfinder: **Grögler, Gerhard, Dr.**  
**von-Diergardtstrasse 46**  
**D-5090 Leverkusen. (DE)**

⑦② Erfinder: **Uhrhan, Paul, Dr.**  
**Brunnenweg 27**  
**05068 Odenthal (DE)**

⑤④ **Thiogruppenhaltige Polyurethankunststoffe und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ **Homogene oder zellförmige Polyurethankunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten, höhermolekularen und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen sowie aromatischen Diaminen als Kettenverlängerungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als Kettenverlängerungsmittel Aminoalkyl-thioaniline eingesetzt werden, welche gegebenenfalls am aromatischen Kern substituiert sein können.**

**EP 0 000 551 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Sft/AB

**BEZEICHNUNG GEÄNDERT**

Thiogruppenhaltige Polyurethane ~~siehe Titelseite~~

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyurethankunststoffe, die unter Verwendung von gegebenenfalls substituierten, thiogruppenhaltigen araliphatischen Diaminen als Kettenverlängerungsmittel hergestellt wurden.

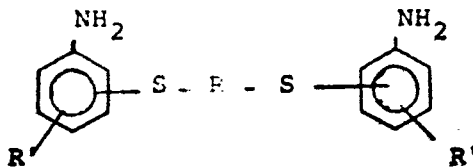
- 5 Die Verwendung aromatischer Diamine als Kettenverlängerer bei der Herstellung von Polyurethanen ist bekannt. Um angemessene Verarbeitungszeiten zu gewährleisten, setzt man die technisch meist verwendeten reaktionsfähigen aromatischen Isocyanate zweckmäßigerweise mit träge reagierenden Diaminen um. Als
- 10 träge reagierende Diamine haben sich vor allem solche aromatischen Diamine bewährt, deren Basizität und damit auch Reaktivität gegenüber Isocyanaten durch Einführung von Halogen- oder Carboxy-Substituenten herabgesetzt wurde. Als Beispiel sei das
- 15 bisher am meisten verwendete 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan (MOCA) genannt. Der Hauptnachteil dieser Verbindung

liegt jedoch in ihrer Toxizität. Im US-Patent 3,623,835 ist vorgeschlagen worden, als Kettenverlängerer bei der Herstellung von Polyurethansystemen 2,2'- oder 4,4'-Diaminodiphenylsulfid zu verwenden. Der Nachteil dieser Verbindungen liegt jedoch in der Anfälligkeit der S-S-Gruppierung im Polyurethansegment gegenüber reductiver oder oxidativer Spaltung und in den kurzen Topf- und langen Formstandzeiten bei der Reaktion mit Polyisocyanaten, die einer wirtschaftlichen Verarbeitung entgegenstehen.

In der japanischen Offenlegungsschrift 9195/70 wird eine konzentrierte Polyurethanlösung beschrieben, die zur Herstellung von Fasern, Filmen oder Kunstleder verwendet werden kann. Als Kettenverlängerer kommt dabei ein Diamin der Formel  $\text{NH}_2\text{-R-(SR)}_n\text{-NH}_2$  zum Einsatz, wobei R eine aliphatische, aromatische, alicyclische oder heterocyclische Gruppe und  $n = 1$  oder 2 ist.

Der Hauptnachteil eines mit derartigen Diaminen verlängerten Systems ist die wegen der zu hohen Reaktivität der Aminogruppen gegenüber Isocyanaten notwendige Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels, was beträchtlich die Kosten erhöht, zusätzliche Absaugvorrichtungen erfordert und auch Feuer- und Explosionsgefahr mit sich bringt.

Im US-Patent 3 920 617 wird vorgeschlagen, schwefelhaltige Polyamine der allgemeinen Formel



als Kettenverlängerer zur Herstellung von Polyurethan-elastomeren zu verwenden. Im Temperaturbereich von 25-60°C





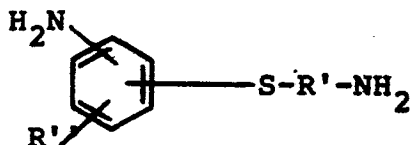
- R' für einen gegebenenfalls verzweigten divalenten aliphatischen, cycloaliphatischen araliphatischen oder aromatischen Rest mit 2 bis 20, vorzugsweise bis C-Atomen steht und
- 5 R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1-6, vorzugsweise 1-3 C-Atomen, einen Arylrest mit 6-15, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 4-12, vorzugsweise 6-9 C-Atomen, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OR''' oder einen Rest  $\begin{array}{c} \text{-C-O-R'''} \\ \text{O} \end{array}$  darstellt,
- 10 wobei
- R''' einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1-6 C-Atomen bedeutet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Produkte, bei denen die Harnstoffgruppe in ortho- oder meta-Stellung, besonders bevorzugt in ortho-Stellung, zum Schwefel steht.

Die vorliegende Erfindung hat darüber hinaus auch ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen Polyurethankunststoffen durch Umsetzung von Polyhydroxylverbindungen vom Molekulargewicht 400 bis 10 000 sowie

20 gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Polyisocyanaten und araliphatischen Diaminen als Kettenverlängerungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen, zum Gegenstand, welches dadurch gekennzeichnet

25 ist, daß als Diamine solche der allgemeinen Formel



verwendet werden, in denen R' und R'' die oben angegebene Bedeutung haben.

Wie sich zeigte, können insbesondere die araliphatischen Diamine, bei denen die Aminogruppe in o-Stellung zum Schwefel steht, auch ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln in Gießelastomersystemen und Verschäumungsprozessen eingesetzt werden und ermöglichen dabei ausgezeichnete Verarbeitungsbedingungen, sowohl bei der Herstellung von Elastomeren als auch beim Verschäumen.

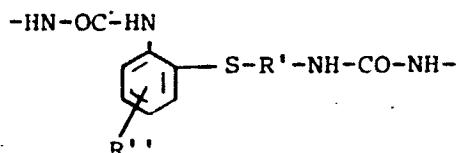
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die aromatisch gebundene  $\text{NH}_2$ -Gruppe im Vergleich zur aliphatisch gebundenen  $\text{NH}_2$ -Gruppe derartig reaktionsträge ist, daß lange Formstandzeiten erhalten werden. Trotz schneller Vorreaktion der aliphatisch gebundenen  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit Isocyanat steigt die Viskosität des reagierenden Gemisches nur geringfügig an, so daß auch bei einer Verarbeitungstemperatur von  $110^\circ\text{C}$  eine ausreichend lange Verarbeitungszeit gewährleistet ist.

Weitere wichtige Vorteile der erfindungsgemäß zu verwendenden Kettenverlängerer sind ihre einfache Zugänglichkeit und ihr bei Raumtemperatur im allgemeinen flüssiger Zustand bzw. ihr niedriger Schmelzpunkt, was ihre Verwendung besonders vereinfacht, da die Diamine vor ihrem Zusatz zur Reaktionsmischung nicht geschmolzen werden müssen, wodurch zusätzlich noch Energiekosten eingespart werden, und die außerordentlich lange Topfzeit der reagierenden PUR-Systeme.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden araliphatische Diamine eingesetzt, in denen die aromatische Aminogruppe in o-Stellung zum Schwefel steht. Bevorzugt sind auch Diamine, bei denen  $\text{R}'$  für H oder Methyl, insbesondere Wasserstoff, steht.

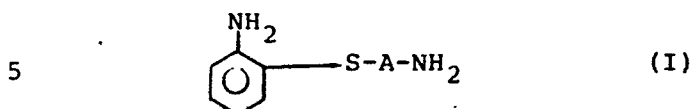
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind daher Polyurethane mit wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel

- 6 -



wobei R' und R'' die oben angegebene Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendeten Diamine entsprechen der Formel



In dieser allgemeinen Formel I bedeutet A einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20, vorzugsweise 2 - 12, besonders bevorzugt 2 - 6 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 C-Atomen.

A steht beispielsweise für einen der folgenden zweiwertigen Reste:

Äthylen-, Propylen-, Trimethylen-, 1,2-Butylen-, 1,2-Isobutylen-, Tetramethylen-, 2,3-Butylen-, Pentamethylen-, 1,2-Pentylen-, 1,2-Isopentylen-, Hexamethylen-, 1,2-Hexylen-, Iso-butyläthylen-, Octamethylen-, Dodekamethylen-, Xylylen- oder Phenyläthylen-Gruppe.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche z. T. neu sind, schließen ein:

2-(2-Aminoäthylthio)-anilin,\*  
 2-(2-Aminopropylthio)-anilin,  
 2-(2-Aminopropylthio)-anilin,  
 2-(2-Amino-2,2-dimethyl-äthylthio)-anilin,

\* Farmaco Ed. Sci. 22 (7) S. 519 - 27 (1967)

- 2-(4-Aminobutylthio)-anilin,  
2-(2-Amino-1,2-dimethyl-äthylthio)-anilin,  
2-(5-Aminopentylthio)-anilin,  
2-(6-Aminohexylthio)-anilin,  
5 2-(5-Aminohexylthio)-anilin,  
2-(2-Aminoisobutylthio)-anilin,  
2-(12-Aminododecylthio)-anilin oder  
2-(2-Aminophenyläthylthio)-anilin.

Bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel  
10 (I) werden Benzothiazol sowie Halogenalkylamine der Formel  
(II) bzw. die unten näher beschriebenen Derivate davon, als  
Ausgangsmaterialien eingesetzt



15 In der allgemeinen Formel (II) bedeutet X Cl oder Br, vor-  
zugsweise Cl, während A die oben erwähnte Bedeutung hat.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Diamine  
erhitzt man Benzothiazol mit einer mindestens stöchiometri-  
schen Menge (bevorzugt Überschuß von 0 - 10 Mol-%) einer  
Alkali- oder Erdalkalilauge - vorzugsweise Natron- oder  
20 Kalilauge, ganz besonders bevorzugt Natronlauge - und fügt  
das Halogenalkylamin bzw. das Derivat davon anschließend,  
vorzugsweise in Form einer Lösung in einem geeigneten Lö-  
sungsmittel, zu dem Reaktionsansatz hinzu. Die Reaktions-  
partner werden vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen  
25 miteinander umgesetzt. Man kann jedoch auch mit einem bis  
zu 10-fachen Überschuß an Benzothiazol arbeiten.

Als Lösungsmittel sind bei diesem Herstellungsverfahren die folgenden besonders geeignet:

Wasser, Alkohole wie z.B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol oder Isopropylalkohol, Ketone wie Aceton  
5 oder Methyläthylketon; Äthylenglykol und dessen Alkyl-  
äther, Diäthylenglykol oder Triäthylenglykol oder auch  
Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Dioxan bzw. Mi-  
schungen davon.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser und niedere Alkohole;  
10 ganz besonders bevorzugt sind Wasser sowie Mischungen von  
Wasser mit Methyl-, Äthyl- oder Isopropylalkohol.

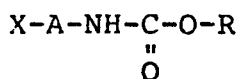
Pro Mol Benzothiazol verwendet man im allgemeinen 200 bis  
5000 ml Lösungsmittel, vorzugsweise 200 - 2000 ml Lösungs-  
mittel.

15 Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 20 bis 180°C,  
vorzugsweise im Bereich von 50 bis 140°C, wobei der Be-  
reich von 70 bis 120°C ganz besonders bevorzugt wird.

Die Reaktionszeit liegt im Bereich von 30 Minuten bis 10  
Stunden. Bevorzugt ist der Bereich von 1 Stunde bis 6 Stun-  
20 den.

Der Reaktionsdruck beträgt 1 bar bis 10 bar. Vorzugsweise  
wird bei Normaldruck gearbeitet; jedoch kann es auch vor-  
teilhaft sein, zwecks Beschleunigung der Reaktion bei er-  
höhtem Druck zu arbeiten.

Als Derivate von Halogenalkylaminen der obigen Formel (II) kommen bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) einerseits die Ammonsalze mit Mineral- oder organischen Säuren und andererseits Amide mit Carbonsäuren oder Urethane der allgemeinen Formel



in Frage, wobei R für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht. Bevorzugte Ammonsalze sind jene von Salz-, Schwefel-, Essig- und Oxalsäure bzw. Bromwasserstoff (besonders bevorzugt von Salzsäure und Essigsäure), bevorzugtes Urethan jenes des tert.-Butylalkohols.

Für das erfindungsmäÙe Verfahren geeignete Polyhydroxylverbindungen haben ein Molekulargewicht von etwa 400 bis 10 000, vorzugsweise 600 - 4000. Es handelt sich dabei um mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

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

- wertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbon-  
säuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäure-  
anhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von  
niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung  
5 der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren  
können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer  
und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls,  
z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt  
sein.
- 10 Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure,  
Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,  
Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthal-  
säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydro-  
15 phthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endo-  
methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhy-  
drid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure,  
dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegeben-  
falls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthal-  
säuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.
- 20 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), Neopentyl-  
glykol, Cyclohexandimethanol(1,4-Bis-hydroxymethylcyclo-  
hexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylol-  
25 propan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Tri-  
methyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit,  
Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol,  
Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol,  
Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylen-

glykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B.  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

- 5 Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, 10 Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, 15 Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 20 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisation modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch 25 Polymerisation von Styrol und 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 geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

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

- Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd
- 15 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.
- 20 durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

- 25 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 ihren Mischungen gewonnenen, vorwiegend
- 30 linearen Kondensate.

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

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

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Ausgangskomponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen von einem Molekulargewicht 32-400 in Frage.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Tri-

methyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Diäthanolamin und Triäthanolamin.

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

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

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten kommen weiter aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder 1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-di-phenylmethan-diisocyanat, 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, 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, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Aryl-polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162)

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 der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, 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, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 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 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telemerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum Beispiel in den britischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385 und polymere Fettsäureester enthaltende Polyisocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

- Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-  
5 Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethan-  
gruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoff-  
gruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate").
- 10 Sollen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyurethanschäume hergestellt werden, dann werden Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet.

- Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat,  
15 halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther infrage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei  
20 Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-  
25 Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

- Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der  
30 an sich bekannten Art infrage, z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendi-  
amin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-

aminoäthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-di-  
äthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyl-  
diäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-  
Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenyläthyl-  
5 amin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol. Als Katalysa-  
toren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären  
Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise  
Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon oder  
Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bis-  
10 phenol in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufwei-  
sende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z.B.  
Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-  
diäthanolamin, N-Athyl-diäthanolamin, N,N-  
15 Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit  
Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-  
Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patent-  
20 schrift 1 229 290 (entsprechend der amerikanischen Patent-  
schrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-  
Trimethyl-2-silamorpholin<sup>und</sup> 1,3-Diäthylaminomethyl-tetra-  
methyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie  
25 Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie  
Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder  
Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexa-  
hydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

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

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, 5 Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 10 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen 15 etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie 20 Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin infrage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von 25 Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, 30 speziell wasserlösliche Vertreter, infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus

Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 529 308 beschrieben.

- 5 Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel der an
- 10 sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio-  
statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur,
- 15 Ruß oder Schlämmkreide mitverwendet werden.

- Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern,
- 20 Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio-  
statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im
- 25 Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlein, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

- Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wo-
- 30 bei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von

Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Bei der Schaumstoffherstellung wird erfindungsgemäß die Verschäumung oft in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, es kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den amerikanischen Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (vgl. britische Patentschrift 1 162 517, deutsche Offenlegungsschrift 2 153 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die Mengen der Reaktionskomponenten werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt so gewählt, daß das Molverhältnis von Polyisocyanaten zu Verbindungen mit reaktionsfähigen OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen - unabhängig vom

5 jeweils angewendeten Verarbeitungsverfahren - in der Regel zwischen 0,9:1 und 1,5:1 liegt, vorzugsweise zwischen 1,05:1 und 1,25:1. Der Prozentgehalt an NCO im Prepolymer, falls über die Prepolymerstufe gearbeitet wird, kann z.B. 1 bis 6 Gew.-% betragen. Das Molverhältnis von

10 reaktionsfähigem Wasserstoff des Kettenverlängerers zu reaktionsfähigen OH-Gruppen kann in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise soll es zwischen 0,4:1 und 1,5:1 liegen, wobei weiche bis harte Polyurethan-Typen resultieren. Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden

15 Diaminen können als Kettenverlängerer anteilweise auch weitere Diamine oder auch Diole eingesetzt werden, z.B. solche, wie sie oben bei der Herstellung der Polyhydroxylverbindungen genannt wurden. Der Molenbruch des erfindungsgemäßen Amins im Kettenverlängerungsmittel soll aber

20 zwischen 1 und 0,5 liegen, vorzugsweise zwischen 1 und 0,8.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind verschiedene Varianten möglich. So kann man z.B. die Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 - 10 000 mit einem Überschuß an Diisocyanat

25 zur Reaktion bringen und nach der Zugabe des Kettenverlängerungsmittels die Schmelze in Formen gießen. Nach mehrstündigem Nachheizen ist ein hochwertiger elastischer Polyurethankunststoff entstanden.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß man die

30 höhermolekulare Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen im Gemisch mit dem Kettenverlängerungsmittel mit

einem Überschuß an Diisocyanat umgesetzt und das Reaktionsprodukt nach der Granulierung in der Hitze unter Druck verformt. Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen der Reaktionsteilnehmer können hierbei Polyurethankunststoffe mit verschiedenartigen Härten und verschiedenartiger Elastizität erhalten werden. Man kann auf diese Weise auch Kunststoffe herstellen, die sich wie Thermoplaste verarbeiten lassen. Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß man die höhermolekulare Verbindung mit mindestens zwei Hydroxylgruppen im Gemisch mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Kettenverlängerungsmittel mit einem Überschuß an Diisocyanat umgesetzt, wobei ein walzbares Fell erhalten wird, das anschließend, z.B. durch Vernetzung mit weiterem Diisocyanat, in einen kautschukelastischen Polyurethankunststoff übergeführt werden kann.

Erfindungsgemäß hergestellte Elastomere finden vielseitige Anwendung, z.B. für mechanisch stark beanspruchte Formkörper, wie Rollen, Riemen oder Dichtungen, die thermisch oder chemisch stark beansprucht werden (z.B. für Heißwasserrohre oder in Motoren) oder zur Herstellung von Folien, Textilbeschichtungen und Polyurethanpulvern.

Die Kettenverlängerung kann auch in Gegenwart der oben beschriebenen Treilmittel und Zusatzstoffe, bevorzugt in geschlossenen Formen, ausgeführt werden, wobei Schäume mit zelligem Kern und kompakter Oberfläche gebildet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen elastischen und halbelastischen Schaumstoffe werden beispielsweise als Polstermaterialien, Matratzen, Verpackungsmaterial und wegen ihrer Flammfestigkeit auch in jenen Bereichen verwendet, wo diese Eigenschaften besonders wichtig sind, wie z.B. im Automobil- und Flugzeugbau und im

allgemeinen Verkehrswesen. Die Schaumstoffe können dabei entweder nach dem Formschäumungsverfahren hergestellt werden oder durch Konfektionierung aus blockgeschäumtem Material erhalten werden.

- 5 Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Wo nicht anders vermerkt, sind Zahlenwerte als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent zu verstehen.

A) Herstellung der Diamine

- 10 (Die Struktur der nachstehend beschriebenen araliphatischen Diamine wurde durch ihre IR-, NMR - und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse eindeutig nachgewiesen).

2-(2-Aminoäthylthio)-anilin

- 135 Teile Benzothiazol und 80 Teile Natriumhydroxid werden in 200 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht.
- 15 Nach dem Abkühlen auf 70°C werden 200 Teile Methanol hinzugefügt und bei 70°C innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 116 Teilen Chloräthylamin . HCl in 200 Teilen Wasser in den Ansatz getropft. Man rührt weitere 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und versetzt die Mischung mit einer
- 20 Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid in 100 Teilen Wasser. Dann wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 Teilen Toluol extrahiert.

- Die vereinigten org. Phasen werden eingedampft. Man erhält
- 25 156 Teile 2-(2-Aminoäthylthio)-anilin in Form einer gelblichen Flüssigkeit vom Siedepunkt 125°C/0,06 mm.

Elementaranalyse ( $C_8H_{12}N_2S$ ):

	C	H	N	S
Ber.:	57,11	7,19	16,65	19,05
Gef.:	57,05	7,30	16,48	19,00

5 2-(3-Aminopropylthio)-anilin

270 Teile Benzothiazol und 160 Teile Natriumhydroxid werden in 400 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf  $70^{\circ}C$  werden 250 Teile Methanol hinzugeführt und bei  $70^{\circ}C$  innerhalb von 2  
 10 Stunden eine Lösung von 260 Teilen 3-Chlorpropylamin · HCl in 500 Teilen Wasser in den Ansatz getropft. Nachdem man weitere 3 Stunden bei  $100^{\circ}C$  nachgerührt hat, wird abgekühlt und eine Lösung von 100 Teilen Natriumhydroxid  
 15 in 200 Teilen Wasser hinzugefügt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige Phase noch zweimal mit je 200 Teilen Toluol und dampft die vereinigten organischen Phasen ein.

Es verbleiben 346 Teile 2-(3-Aminopropylthio)-anilin als  
 20 gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt  $130^{\circ}C/0,04$  mm.

Elementaranalyse ( $C_9H_{14}N_2S$ ):

	C	H	N	S
Ber.:	59,30	7,74	15,37	17,59
Gef.:	59,15	7,83	15,51	17,40

25 2-(6-Aminohexylthio)-anilin

135 Teile Benzothiazol und 80 Teile Natriumhydroxid werden in 200 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen auf 60°C werden 600 Teile Methanol eingetragen und bei 70°C 224,7 Teile N-(6-Chlorhexyl)-O-tert.-butyl-urethan innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Nachdem man weitere 3 Stunden bei 70°C nachgerührt hat, 5 kühlt man ab und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 150 Teilen Toluol extrahiert und die organische Phase anschließend eingedampft. Es verbleiben 308 Teile einer gelben, viskosen Flüssigkeit, die zu 950 Teilen konzentrierter Salzsäure 10 hinzugefügt werden. Man kocht 2 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und macht mit Natronlauge alkalisch. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 200 Teilen Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen eingedampft. Es verbleiben 15 210 Teile 2-(6-Aminohexylthio)-anilin als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 145°C/0,04 mm.

Elementaranalyse (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S):

	C	H	N	S
Ber.:	64,24	8,99	12,49	14,29
20 Gef.:	64,10	9,13	12,40	14,31

B) Herstellung von PolyurethanharnstoffenBeispiel 1

Zu 100 Teilen eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 3,7 % aus Polytetrahydrofuran vom mittleren Molekulargewicht 1500 und 2,4-Toluylendiisocyanat werden bei 110°C 7,28 Teile flüssiges 2-(2-Aminopropylthio)-anilin gegeben (NCO/NH<sub>2</sub> = 1,1). Innerhalb von 30 Sekunden wird die Mischung homogenisiert und in eine vorgeheizte Form gegossen. Das reagierende Gemisch bleibt 7 Minuten gießbar. Nach einer Temperzeit von 24 h bei 110°C wird ein Gießling mit folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit	DIN 53 504	36,9 MPa
Bruchdehnung	DIN 53 504	628 %
Weiterreißwiderstand	DIN 53 515	24,5 kN/m
Shore A	DIN 53 503	77
Elastizität	DIN 53 512	30 %

Beispiel 2

Zu 100 Teilen eines Prepolymeren mit einem NCO-Gehalt von 4,63 % aus einem Polyäthergemisch, bestehend aus 90 % eines Polypropylenglykols der OH-Zahl 56 und 10 % eines Polyäthertriols der OH-Zahl 35 (auf Trimethylolpropan gestartetes Mischpolymeres aus Propylenoxid und Äthylenoxid), Tetraäthylenglykol und 2,4-Toluylendiisocyanat, werden bei 110°C 8,41 Teile flüssiges 2-(2-Aminoäthylthio)-anilin gegeben (NCO/NH<sub>2</sub> = 1,1). Innerhalb von 30 Sekunden wird die Mischung homogenisiert und in eine vorgeheizte Form gegossen. Das reagierende Gemisch bleibt 4 Minuten gießbar. Nach einer Temperzeit von 24 h bei 110°C wird ein Formkörper mit folgenden mechanischen Werten erhalten:

	Zugfestigkeit	DIN 53 504	29,4 MPa
	Bruchdehnung	DIN 53 504	617 %
	Weiterreißwiderstand	DIN 53 515	32,8 kN/m
	Shore Härte A	DIN 53 503	76
5	Elastizität	DIN 53 512	29 %

Beispiel 3 und 4

Beispiel 1 und 2 werden mit dem jeweils gleichen Ansatz wiederholt; die Vermischung mit den Diaminen erfolgte jedoch bei Raumtemperatur. Die Mischungen bleiben mehrere  
 10 Stunden gießbar und werden danach in vorgeheizte Formen gegossen. Die erhaltenen Formkörper haben dieselben mechanischen Eigenschaften wie in Beispiel 1 und 2.

Beispiel 5

Halbharter Polyätherurethanschaum.

15 Es bedeuten

$T_1$  = Beginn der Treibreaktion

$T_2$  = Ende der Treibreaktion

$T_3$  = Klebfreiheit

20  $T_4$  = Aushärtezeit (nach dieser Zeit ist es von Hand nicht mehr möglich, Teile aus dem Schaum zu reißen).

Rezeptur: 50 g trifunktioneller Polyäther aus Trimethylolpropan, Propylen- und Äthylenoxid, OH-Zahl: 35;  
 5 g 2-(2-Aminoäthylthio)- anilin  
 0,3 g Triäthylendiamin  
 25 0,04 g Dibutylzinndilaurat  
 6 g Trifluorchlormethan

Die Komponenten werden bei Raumtemperatur vermischt und mit 16,6 g eines rohen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans mit einem

NCO-Gehalt von 23 % verrührt.

- $T_1 = 10 \text{ sec.}$   
 $T_2 = 30 \text{ sec.}$   
 $T_3 = 62 \text{ sec.}$   
5  $T_4 = 62 \text{ sec.}$

Nach Entformung wird ein hochelastischer halbharter Schaumkörper erhalten (Raumgewicht: ca.  $400 \text{ mg/cm}^3$ ).

#### Beispiel 6

Beispiel 5 wird unter Verwendung von 100 g des trifunktionellen Polyäthers wiederholt; als araliphatisches schwefelhaltiges Diamin werden 10 g 2-(2-Aminopropylthio)-anilin und zusätzlich als niedermolekulares Glykol 5 g N-Methyl-diäthanolamin eingesetzt. Die Menge an Diphenylmethandiisocyanat beträgt 47 g.

- 15  $T_1 = 8 \text{ sec.}$   
 $T_2 = 30 \text{ sec.}$   
 $T_3 = 55 \text{ sec.}$   
 $T_4 = 55 \text{ sec.}$

20 Nach der Entformung wird ein hochelastischer, halbharter Schaumkörper erhalten, der ein besonders niedriges Raumgewicht aufweist.

#### Beispiel 7

Beispiel 6 wird unter Verwendung von 2-(2-Aminohexylthio)-anilin wiederholt.

- 30 -

T<sub>1</sub> = 8 sec.T<sub>2</sub> = 28 sec.T<sub>3</sub> = 47 sec.T<sub>4</sub> = 49 sec.

- 5 Nach der Entformung wird ein hochelastischer Schaumkörper mit niedrigem Raumgewicht erhalten.

Beispiel 8

	Rezeptur:	350,0 g	Polyester aus Phthalsäure-Adipinsäure und Äthylenglykol (OH-Zahl: 64,1)
10		87,4 g	propoxyliertes Addukt aus 2-Butendiol-1,4 und NaH SO <sub>3</sub> (Molekulargewicht: 427; 66 %ig in Toluol)
		9,0 g	Butandiol-(1,4)
		102,3 g	Hexamethylendiisocyanat-(1,6)
15		58,5 g	o-Anilin-aminoäthylthioäther
		1250,0 g	entsalztes Wasser.

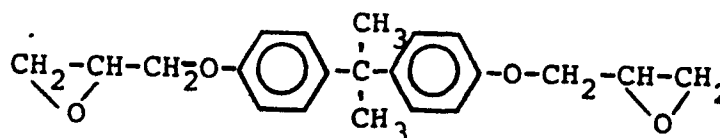
- a) Der Polyester und das Addukt werden bei 110°C unter Rühren im Wasserstrahlvakuum entwässert. Das Gemisch wird auf 80°C abgekühlt und das Butandiol eingerührt.
- 20 Nach 10-minütigem Rühren wird das Diisocyanat zugegeben und bei 80°C verrührt, bis ein NCO-Wert von 2,8 erreicht ist (ca. 2 Stunden). Dann wird bei 60°C das Diamin zugegeben und bei 60°C gerührt, bis die Schmelze NCO-frei ist (ca. 30 Minuten). Der Feststoff läßt sich

mit Wasser sehr gut in eine feinteilige Dispersion umwandeln, die bei einem Feststoffgehalt von 30,4 % eine Fordbecherviskosität (4 mm Düse) von 12 Sekunden hat. Das mittlere Molekulargewicht des Feststoffes beträgt  
 5 3280. Der Feststoff enthält 23,6 Milliäquivalente pro 100 g (1,89 %) an  $\text{SO}_3^\ominus$ -Gruppen.

b) 607 g der obigen Dispersion werden mit 9,6 g eines 80 : 20 - Gemisches aus 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol 10 Minuten lang verrührt. Danach werden analog  
 10 zu DOS 2708442 weitere 9,6 g des obigen Isocyanat-Gemisches zugegeben und gerührt, bis kein Isocyanat mehr gefunden wird. Man erhält eine sedimentationsstabile Dispersion, die im durchscheinenden Licht einen Tyndall-Effekt zeigt. Bei einem Feststoffgehalt von 32,8 % hat die Dis-  
 15 persion eine Fordbecherviskosität (4 mm Düse) von 12,7 Sekunden. Ihr pH-Wert beträgt 4,5. Ein Film aus dieser Dispersion ist sehr hart und klebt nicht.

### Beispiel 9

Zu 601 g der Dispersion aus Beispiel 8a werden 18,4 g eines  
 20 Bisepoxids der Formel



in 50 g Aceton gelöst, bei Raumtemperatur zugegeben. Das Gemisch wird anschließend auf 80°C aufgeheizt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei wird die geringe Menge  
 25 Aceton im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Man erhält eine

zentrifugenstabile Dispersion (15 Minuten bei 3500 U/Min) mit einer Fordbecherauslaufzeit (4 mm Düse) von 14,4 Sekunden bei einem Feststoffgehalt von 39,5 %. Der pH-Wert beträgt 4,5. Die Dispersion kann z.B. als Haftstrich auf den verschiedensten Materialien wie z.B. Textil oder Leder eingesetzt werden.

#### Beispiel 10

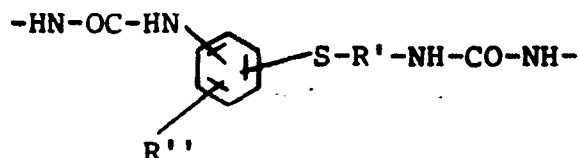
Zu 500 g der Dispersion aus Beispiel 8a werden 11,4 g verflüssigtes, warmes 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-methan gegeben und das Gemisch langsam unter Rühren auf 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird noch 4 Stunden nachgerührt. Die Dispersion ist dann isocyanatfrei.

Man erhält eine feinteilige Dispersion, die im durchscheinenden Licht einen Tyndall-Effekt aufweist. Die Dispersion hat einen pH-Wert von 7,5. Die Fordbecherauslaufzeit (4 mm-Düse) beträgt 35,3 Sekunden bei einem Feststoffgehalt von 35,3 %.

Der Film aus der Dispersion ist klebfrei und hart.

Patentansprüche

1. Polyurethankunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten, höhermolekularen und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen sowie schwefelhaltigen Diaminen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Struktureinheiten der allgemeinen Formel

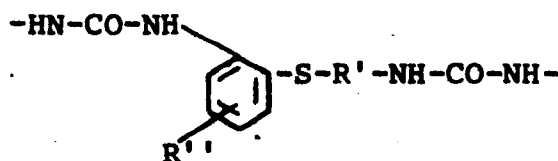


- enthalten, in welcher R' für einen gegebenenfalls verzweigten divalenten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 2 bis 20 C-Atomen steht und R'' Wasserstoff, einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1-6 C-Atomen, einen Arylrest mit 6-15 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 4-12 C-Atomen, Halogen, -NO<sub>2</sub>, -CN, -OR''' oder einen Rest  $\text{-C-O-R}'''$

darstellt, wobei

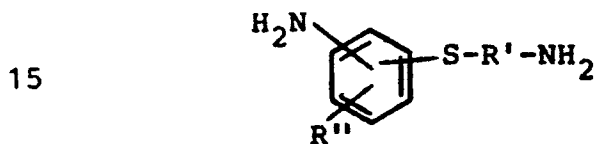
R''' einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet.

2. Polyurethankunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Struktureinheiten der Formel



enthalten,  
in der  
R' und R'' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Polyurethankunststoffe gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß R'' für Wasserstoff steht.
4. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zellförmigen  
Polyurethankunststoffen aus
- Polyisocyanaten
  - Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen  
10 vom Molekulargewicht 400 - 10 000, gegebenenfalls
  - niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen und
  - schwefelhaltigen Diaminen als Kettenverlängerungsmittel,  
dadurch gekennzeichnet, daß als Diamine solche der  
allgemeinen Formel



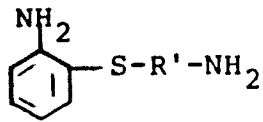
verwendet werden, in welcher  
R' und R'' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Diamine solche der Formel



verwendet werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Diamine solche der Formel



verwendet werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<p><u>US - A - 3 897 400 (A.F. FINELLI)</u></p> <p>* Spalte 8, Patentanspruch 1; Spalte 1, Zeilen 29-65 *</p> <p>-----</p>	1,4	C 08 G 18/38
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			<p>C 08 G 18/38</p> <p>C 08 G 18/10</p> <p>C 08 G 18/12</p>
			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>§: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	11-10-1978	VAN PUUMBROECK	