



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 143/828  
C 07 C 139/14



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

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

628 882

⑮① Gesuchsnummer:	12987/77	⑦③ Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
⑮② Anmeldungsdatum:	25.10.1977		
⑮③ Priorität(en):	30.10.1976 DE 2650172	⑦② Erfinder:	Dieter Dieterich, Leverkusen (DE)
⑮④ Patent erteilt:	31.03.1982		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.03.1982	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

### ⑤④ Lagerstabile aromatische Isocyanatosulfonsäuren enthaltende Gemische.

⑤⑦ Das erfindungsgemässe lagerstabile, in Form einer Lösung oder einer Lösungs-Suspension vorliegende Gemisch enthält, bezogen auf die Gesamtmenge a) & b),

a) 10-80 Gew.-% an aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, und

b) 20-90 Gew.-% eines für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren ein Lösungsmittel darstellenden, flüssigen Esters einer anorganischen oder organischen Säure des Phosphors.

Die flüssigen Mischungen gemäss vorliegender Erfindung können vielseitig als Reaktionskomponenten oder auch als Additive bei der Herstellung von Kunststoffen der verschiedensten Art eingesetzt werden. Sie eignen sich insbesondere als Flammenschutzmittel und Antistatika, sowie als Vernetzungsmittel und als Haftvermittler für polare, insbesondere mineralische Substrate.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Lagerstabiles, in Form einer Lösung oder einer Lösungs-Suspension vorliegendes Gemisch, enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge a) und b),
  - a) 10-80 Gew.-% an aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, und
  - b) 20-90 Gew.-% eines für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren ein Lösungsmittel darstellenden, flüssigen Esters einer anorganischen oder organischen Säure des Phosphors.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich noch
- c) 0-70 Gew.-% an nicht-sulfonylierten organischen Polyisocyanaten vorhanden sind.
3. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sind.
4. Verfahren zur Herstellung von Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man aromatische Isocyanate in Gegenwart von für aromatische Isocyanatosulfonsäuren ein Lösungsmittel darstellenden, flüssigen, gegenüber Sulfonylierungsmitteln inerten Estern von anorganischen oder organischen Säuren des Phosphors sulfonyliert.

Sulfonsäuren aromatischer Di- bzw. Polyisocyanate sind bekannt. Sie werden in einfacher Weise durch Umsetzung entsprechender aromatischer Di- bzw. Polyisocyanate mit Sulfonylierungsmitteln 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 Sulfonylierung können feste, harzartige oder pulverförmige Sulfonylierungsprodukte oder Lösungen der sulfonylierten Isocyanate in unverändertem Ausgangsisocyanat erhalten werden.

Während die Handhabung flüssiger sulfonylierter 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 Polymeren 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 wasserdispersierbarer Polyurethane darstellen und da sie ausserdem vom physiologischen bzw. gewerbehy-

gienischen Gesichtspunkt besonders vorteilhaft erscheinen, da sie keinen Dampfdruck aufweisen und beim Abbau wasserlösliche Amino-sulfonsäure liefern.

Bisher wurde bei der Herstellung von Polyurethanen auf der Basis von sulfonyliertem Toluylendiisocyanat so verfahren, dass man entweder anstelle des reinen Diisocyanats das daraus hergestellte Präpolymer sulfonylierte (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 Sulfonylierungsmittels beschränkt ist, da z.B. Schwefeltrioxid bei der Einwirkung auf Polyätherpräpolymere Zersetzungserscheinungen hervorruft. Nimmt man zur Sulfonylierung Schwefelsäure, so ist eine gleichzeitige Kettenverlängerung unter Ausbildung von Harnstoffgruppen unvermeidlich. Auch lassen sich nach dieser Methode nur ganz oder teilweise freie Isocyanate sulfonylieren, nicht dagegen in der Form von Urethanen vorliegende Produkte. Bei einem NCO-Präpolymer werden also nur die endständigen Isocyanateinheiten sulfonyliert.

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

Weiterhin besteht ein technisches Bedürfnis nach einem Lösungsmittel für aromatische Isocyanatosulfonsäuren, welches eine möglichst grosse Menge der Isocyanatosulfonsäuren aufzunehmen in der Lage ist und das weitere Umsetzungen dieser Substanzen in homogener Phase ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung weist einen Weg zur Lösung dieser Aufgabe. Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, dass flüssige Ester von anorganischen oder organischen Säuren des Phosphors, soweit sie keine langkettigen apolaren Kohlenwasserstoffreste in ihrem Molekül enthalten, gute Lösungsmittel für die bekanntermassen schwerlöslichen und hochschmelzenden aromatischen Isocyanatosulfonsäuren sind. Gesättigte Lösungen der aromatischen Isocyanatosulfonsäuren in diesen Lösungsmitteln sind darüberhinaus ausgezeichnete Suspensionsmittel für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, so dass bezüglich ihres Gehaltes an aromatischen Isocyanatosulfonsäuren hochkonzentrierte Gemische in den genannten Lösungsmitteln erhalten werden können, wobei zwischen der suspendierten Phase und der Lösungsphase ein Gleichgewicht besteht, so dass sich derartige Suspensionen von aromatischen Isocyanatosulfonsäuren in gesättigten Lösungen der aromatischen Isocyanatosulfonsäuren (nachstehend «Lösungs-Suspensionen» genannt) bei chemischen Umsetzungen der gelösten und suspendierten aromatischen Isocyanatosulfonsäuren wie hochkonzentrierte Lösungen verhalten. Darüberhinaus bewirkt das Lösungsmittel in derartigen Systemen eine Erhöhung der Lagerstabilität der gelösten sowie gegebenenfalls zusätzlich suspendierten aromatischen Isocyanatosulfonsäuren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lagerstabile, in Form einer Lösung oder einer Lösungs-Suspension

vorliegende Gemische, enthaltend, bezogen auf die Gesamtmenge a) + b),

a) 10-80 Gew.-% an aromatischen Isocyanatosulfonsäuren,  
b) 20-90 Gew.-% eines für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren ein Lösungsmittel darstellenden, flüssigen Esters einer anorganischen oder organischen Säure des Phosphors.

Zusätzlich können noch

c) 0-70 Gew.-% an nicht-sulfonylierten organischen Polyisocyanaten,

sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sein.

Die in den erfindungsgemässen Gemischen vorliegenden Ester der anorganischen oder organischen Säuren des Phosphors sind darüber hinaus gute Lösungsmittel bzw. Komplexbildner für die bei der Sulfonierung verwendeten Sulfonierungsmittel, insbesondere Schwefeltrioxid. Die ansonsten gegenüber den verwendeten Sulfonierungsmitteln inerten Vertreter der genannten Ester können daher zweckmässigerweise zur Herstellung der erfindungsgemässen Gemische bereits während der Sulfonierung der aromatischen Isocyanate eingesetzt werden, so dass bei dieser Sulfonierung unmittelbar die erfindungsgemässen Gemische anfallen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Gemische, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man aromatische Isocyanate in Gegenwart von für aromatische Isocyanatosulfonsäuren ein Lösungsmittel darstellenden, flüssigen, gegenüber Sulfonierungsmitteln inerten Estern von anorganischen oder organischen Säuren des Phosphors sulfoniert.

Es ist jedoch selbstverständlich beispielsweise auch möglich, die in bekannter Weise hergestellten Isocyanatosulfonsäuren in einem separaten Arbeitsgang mit den genannten Estern zu vermischen.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Mischungen eignen sich gewöhnlich 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'-diisocyanato-diphenylmethan, 2,5,2', 5'-Tetramethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dimethylmethan, 4,4'-Diisocyanato-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-diphenyläthyl-(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 Polyiso-

cyanate, 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.

10 Bevorzugt sind pulverförmige sulfonierbare Di- und Triisocyanate, insbesondere die im allgemeinen in Form der Dimeren vorliegenden Mono- und Disulfonsäuren von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, und insbesondere 2,4-Diisocyanato-toluol und 2,6-Diisocyanatotoluol 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.

20 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 Suspendiermittel wie z.B. Dichloräthan oder Tetrachloräthan durchführt. Die Teilchengrösse der als feinteilige Pulver anfallenden Isocyanatosulfonsäuren kann darüberhinaus durch geeignete Wahl des Suspendiermittels, 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 35 0,0005 und 0,5 mm auf.

Als Lösungsmittel für die aromatischen Isocyanatosulfonsäuren eignen sich beliebige bei Raumtemperatur flüssige Ester von anorganischen oder organischen Säuren des Phosphors, soweit sie vorzugsweise keine mehr als 7 Kohlenstoffatome in der Kette angeordneten aliphatischen Kohlenwasserstoffreste aufweisen. Gut geeignete derartige Ester sind insbesondere solche der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, phosphorigen Säure und der gegebenenfalls Halogen-substituierten Benzol- bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkan-phosphonsäuren. Im Falle 40 der Phosphorsäure und der phosphorigen Säuren kommen normalerweise sowohl die Di- als auch die Tri-ester in Betracht. Im Falle der Pyrophosphorsäure kommen insbesondere die Tetra-ester und im Falle der Phosphonsäuren insbesondere die Di-ester in Betracht. Bevorzugt sind die den obigen Angaben entsprechenden Ester der genannten Säuren mit gegebenenfalls Chlor- oder Brom-substituierten einwertigen Phenolen oder Kresolen bzw. einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkanolen. Besonders bevorzugt liegen in den erfindungsgemässen Gemischen als Lösungsmittel Chlor- oder 45 Brom-substituierte Triarylphosphate oder Tris-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl)-phosphate vor.

Bereits als Reaktionsmedium bei der Sulfonierung der aromatischen Isocyanate einsetzbare Ester sind insbesondere solche der genannten Art, welche neben ihrem Komplexbildungsvermögen mit den Sulfonierungsmitteln, insbesondere Schwefeltrioxid abgesehen, gegenüber den Sulfonierungsmitteln inert sind, d.h. selbst unter den Sulfonierungsbedingungen nicht sulfonierbar sind. Hierzu gehören insbesondere die genannten ausschliesslich gegebenenfalls Chlor- oder Brom-substituierte Alkylreste aufweisenden Ester, insbesondere die Chlor- oder Brom-substituierten Tris-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl)-phosphate. 65

Beispiele geeigneter Lösungsmittel bzw. im Falle der Abwesenheit von sulfonierbaren aromatischen Resten gleich-

zeitig als Reaktionsmedium für die Sulfonierungsreaktion einsetzbarer Ester sind Trimethylphosphat, Triäthylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triheptylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, sowie gemischte Phosphate wie Diäthyl-propylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Trimethylphosphit, Triäthylphosphit, Tripropylphosphit, Diäthylphosphat, Dipropylphosphat, Bis-chloräthylphosphat, Bis-bromäthylphosphat, Bis-dibrompropylphosphat, Dipropylphosphit, Triäthylphosphit, Chlormethan-phosphonsäure-bis-(2-chloräthyl)-ester, Methanphosphonsäure-dibutylester, Chlormethan-phosphonsäure-bis-(4-chlorphenyl)-ester, Benzol-phosphonsäure-bis-(2-chloräthyl)-ester oder Pyrophosphorsäure-tetraäthylester. Cyclische Phosphate bzw. Phosphite wie z.B. 2-Äthoxy-1,3,2-dioxaphospholan, 2-Äthoxy-1,3,2-dioxaphosphorinan oder 2-Oxo-2-methyl-1,3-dioxa-2-phosphacycloheptan sind im allgemeinen ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt.

Flüssige Gemische derartiger Ester, die gegebenenfalls auch eine in reiner Form feste Komponente enthalten können, sind auch geeignet.

Ganz besonders bevorzugt sind Tris-chloräthylphosphat, Tris-bromäthylphosphat, Dichlor-äthyl-bromäthyl-phosphat, Tris-dibrom-propylphosphat, Tris-dichlor-propyl-phosphat, sowie halogenierte Triarylphosphate.

Das erfindungsgemäss bevorzugte Verfahren zur Herstellung der neuen Isocyanatosulfonsäuren enthaltenden flüssigen Mischungen besteht darin, die Sulfonierung der Isocyanate in Gegenwart der aufgeführten Phosphate, Phosphite oder Phosphonate bei 0 bis 140°C durchzuführen.

So kann man beispielsweise zur Sulfonierung von Toluylendiisocyanat anstelle von reinem Schwefeltrioxid oder Oleum eine Lösung dieser Sulfonierungsagentien in Tris-chloräthylphosphat einsetzen. Hierzu wird in der Regel 1 Mol Schwefeltrioxid oder eine entsprechende Menge Oleum in 1-4 Mol des Phosphats gelöst. Es ist beispielsweise möglich, auch eine geringere Menge des Phosphats, z.B. 0,5 Mol einzusetzen, wenn die Lösung bzw. der Komplex in situ hergestellt werden, indem man Oleum bzw. Schwefeltrioxid und Phosphat gleichzeitig durch ein gemeinsames Einleitungsrohr zugibt. Durch die Anwesenheit des Phosphats wird im allgemeinen das Sulfonierungsagens deaktiviert und verdünnt, so dass die Sulfonierung weniger heftig und gleichmässiger verläuft. Insbesondere wird unerwünschte grobe Niederschlags- oder Klumpenbildung an der Eintropfstelle vermieden. Die Zugabe des Sulfonierungsmittels kann wesentlich rascher erfolgen als dies bei Verwendung von Schwefeltrioxid oder Oleum der Fall ist. Je nach dem verwendeten Mengenverhältnis von Isocyanat, Sulfonierungsmittel und Phosphat (bzw. Phosphit oder Phosphonat) werden Lösungen oder «Lösungs-Suspensionen» der Isocyanatsulfonsäuren erhalten. Von sulfoniertem Toluylendiisocyanat lassen sich z.B. etwa 20 bis 30% ige Lösungen in Tris-chloräthylphosphat herstellen. Grössere Mengen des sulfonierten Isocyanats werden normalerweise von der viskosen Lösung in feinteiliger Form suspendiert. Die suspendierten Anteile gehen in Lösung in dem Masse, wie der gelöste Anteil in einer Folgereaktion, z.B. durch Umsetzung mit Polyolen, abreagiert. Man kann auch das Phosphat, Phosphit, Phosphonat zunächst mit dem Isocyanat vermischen und dann die Sulfonierung wie üblich durchführen.

Selbstverständlich kann obige Reaktion auch in Gegenwart inerte Lösungsmittel, wie Dichloräthan oder Chlorbenzol durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Lösungsmittel nach Beendigung der Reaktion meist ganz oder teilweise durch Destillation entfernt. Eine andere Ausführungsform des Verfahrens besteht beispielsweise darin, dass man das sulfonierte Isocyanat in bekannter Weise in Abwesenheit von Phosphaten, Phosphiten oder Phosphonaten mit oder ohne Lösungsmittel herstellt und anschliessend das Phosphat, Phos-

phit oder Phosphonat zusetzt, um wenigstens einen Teil der Isocyanatosulfonsäure zu lösen. Arbeitet man nach dieser Verfahrensweise in Gegenwart inerte Lösungsmittel, so wird zweckmässigerweise nach Ende der Reaktion die Isocyanatosulfonsäure durch Dekantieren, Filtrieren oder Abschleudern abgetrennt und das noch feuchte oder auch das getrocknete Produkt mit dem Phosphat, Phosphit oder Phosphonat vermischt.

Die Mengenverhältnisse der in den erfindungsgemässen Gemischen vorliegenden Komponenten bzw. die Mengenverhältnisse der zu ihrer Herstellung durch direkte Sulfonierung eingesetzten Ausgangsmaterialien werden im allgemeinen so gewählt, dass die erfindungsgemässen Gemische a) 10-80 Gew.-%, vorzugsweise 20-60 Gew.-% an aromatischen Isocyanatosulfonsäuren, b) 20-90 Gew.-%, vorzugsweise 40-80 Gew.-% an den beispielhaft genannten Estern und c) 0-70 Gew.-%, vorzugsweise 5-40 Gew.-% an nicht-sulfonierten organischen Polyisocyanaten enthalten. Alle in diesem Zusammenhang genannten Prozentangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge a) + b) + c).

Ausserdem können die erfindungsgemässen Gemische noch in geringen Mengen Additive enthalten, wodurch die stabilisierende Wirkung erhöht wird oder zusätzliche Stabilisierungseffekte, z.B. gegenüber Vergilbung, erreicht werden können. Hierzu zählen dem Fachmann beispielsweise bekannte Lichtschutzmittel, wie sterisch gehinderte Phenole, UV-Absorber, ferner Organopolysiloxane und Chlorfluorkohlenstofföle. Die stabilisierten Zubereitungen sind lager- und versandstabil und eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Polyurethanen der verschiedensten Art, z.B. Elastomeren, Schaumstoffen, Beschichtungen, Formkörpern, Klebstoffen.

Bei den unter c) genannten Polyisocyanaten handelt es sich nicht nur um die oben genannten aromatischen Polyisocyanate, sondern gewöhnlich auch um Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen wie z.B. Hexamethylen-diisocyanat, 3,3,5-Trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexylisocyanat oder Tris-(isocyanatohexyl)-biuret.

Die stabilisierten Isocyanatsulfonsäuren sind normalerweise auch nach längerer Lagerung in Polyester und Polyäthern löslich. Die daraus hergestellten Polyurethane sind im allgemeinen frei von Inhomogenitäten und Trübungen. Zwar ist es normalerweise nicht ausgeschlossen, dass in den erfindungsgemässen Mischungen Umesterungsreaktionen stattfinden. Dies beeinträchtigt üblicherweise jedoch nicht die Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit der Isocyanatsulfonsäuren. Eine partielle und selbst eine weitgehende Veresterung z.B. in einem Triäthylphosphat-Überschuss, kann sogar erwünscht sein, da sie eine Verminderung der hohen Hydrophilie der Produkte mit sich bringt.

Die flüssigen Mischungen gemäss vorliegender Erfindung können vielseitig als Reaktionskomponenten oder auch als Additive bei der Herstellung von Kunststoffen der verschiedensten Art eingesetzt werden. Sie eignen sich insbesondere als Flammenschutzmittel und Antistatika, sowie als Vernetzungsmittel und als Haftvermittler für polare, insbesondere mineralische Substrate.

#### Beispiel 1

In eine Lösung von 23 g Schwefeltrioxid in 87 g Tris-chloräthyl-phosphat werden innerhalb von 20 Min. 43,5 g Toluylendiisocyanat (Isomergemisch 2,4:2,6 = 80:20) eingetropft. Dabei steigt die Temperatur auf 37°C und es entsteht zunächst eine klare Lösung. Nach 24 Stunden ist eine milchig dünnflüssige Paste entstanden. Das Produkt ist 42prozentig an Isocyanatosulfonsäure.

**Beispiel 2**

Eine Lösung von 87 g (0,5 Mol) Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 2,4:2,6 = 80:20) in 87 g Tris-chloräthyl-phosphat wird im Verlauf von 4 Stunden mit 43 g Schwefeltrioxid umgesetzt, wobei eine dickflüssige 60%ige Paste der dimeren Toluylendiisocyanat-monosulfonsäure in Tris-chloräthyl-phosphat entsteht.

**Beispiel 3**

In eine Lösung von 20 g Schwefeltrioxid in 174 g Tris-chloräthyl-phosphat werden innerhalb von 10 Minuten 43,5 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 2,4:2,6 = 80:20) eingetropft. Es entsteht eine 26,7%ige klare Lösung der dimeren Toluylendiisocyanat-monosulfonsäure.

**Beispiel 4**

Von rohem Phosgenierungsprodukt eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats wird soviel Diisocyanatodiphenylmethan abdestilliert, dass der Destillationsrückstand bei 25°C eine Viskosität von 400 cP aufweist. (2-Kernanteil: 45 Gew.-%, 3-Kernanteil: 22 Gew.-%, Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 33 Gew.-%). Zu 560 g dieses Polyisocyanat-Gemisches wird bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von 90 g 65%igem Oleum in 1000 g Tris-chloräthyl-phosphat unter Rühren zugegeben. Unter mässiger CO<sub>2</sub>-Entwicklung steigt die Temperatur auf ca. 35°C an. Es wird eine klare dickflüssige Lösung des sulfonierten Isocyanats erhalten. Trotz der sehr raschen Zugabe des Sulfonierungsmittels entsteht kein Niederschlag.

**Beispiel 5**

Zu 56 g des in Beispiel 4 näher charakterisierten Polyisocyanats der Viskosität 400 cP wird bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von 8 g Schwefeltrioxid in 50 g Tris-chloräthyl-phosphat zugesetzt. Es wird eine klare dickflüssige Lösung des sulfonierten Isocyanats erhalten. Zusammensetzung der Lösung:

36 g sulfoniertes Polyisocyanat (31%)  
28 g unsulfoniertes Ausgangsisocyanat (25%)  
50 g Tris-chloräthyl-phosphat (44%).

**Beispiel 6**

Zu einer Lösung von 25 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in 50 g Tris-chloräthyl-phosphat wird bei 28°C innerhalb von 12 Minuten eine Lösung von 6,3 g 65proz. Oleum in 50 g Tris-chloräthyl-phosphat zugesetzt. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung entsteht eine nahezu klare, dünnflüssige gelbe Lösung.

**Vergleichsversuche:**

Ersetzt man in Beispiel 6 das Tris-chloräthyl-phosphat durch ein übliches Lösungsmittel, z.B. Dichloräthan, Tetra-chloräthan, Chlorbenzol, so fällt das sulfonierte Isocyanat als schwerlöslicher Niederschlag aus.

**Beispiel 7**

Zu einem Gemisch aus 60 g des Addukts von 1 Mol Tripropylenglykol an 5 Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 11 g 65proz. Oleum in 20 g Tris-chloräthyl-phosphat innerhalb von 1 Stunde zugetropft. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung nimmt die Viskosität stark zu. Nach Verdünnen mit 60 g Tris-chloräthyl-phosphat wird eine zähflüssige orangefarbene Lösung erhalten.

**Beispiel 8**

Zu 87 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch 2,4:2,6 = 80:20) werden in dünnem Strahl 60 g Tris-chloräthyl-phosphat und 40,5 g 65proz. Oleum derart zugegeben, dass beide

Zuflüsse sich vereinigen und das Gemisch durch ein ca. 4 cm langes Zulaufrohr in das mit dem Diisocyanat beschickte Reaktionsgefäss fliesst. Unter Temperaturerhöhung und starkem Schäumen wird zunächst eine klare viskose Lösung erhalten, die gegen Ende der Sulfonierung in eine opak-weiße dicke Paste übergeht. Es wird mit 50 g Tris-chloräthyl-phosphat verdünnt und weitergerührt, währenddessen die Viskosität stark zunimmt. Es wird eine sehr dickflüssige opake Paste erhalten.

**Beispiel 9**

25 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 10 g Triäthylphosphat werden auf 40°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Hierzu wird eine Lösung von 7,2 g 65proz. Oleum in 20 g Triäthylphosphat innerhalb von 5 Minuten eingerührt. Unter Gasentwicklung findet die Sulfonierung statt. Es wird eine dünnflüssige Lösung erhalten.

**Beispiel 10**

250 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 50 g Triäthylphosphat werden auf 40°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Hierzu werden in dünnem Strahl 72 g 65proz. Oleum und 100 g Triäthylphosphat derart zugegeben, dass beide Zuflüsse sich vereinigen und das Gemisch durch ein ca. 4 cm langes Zulaufrohr in das mit dem Diisocyanat beschickte Reaktionsgefäss fliesst. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung wird eine klare viskose Lösung des sulfonierten Isocyanats in Triäthylphosphat erhalten.

**Beispiel 11**

Zu 70 g eines flüssigen Phenyl-isopropylphenyl-phosphat-Gemisches (aus 65% Phenol, 24% 2-Isopropylphenol, 2% 3-Isopropylphenol, 15% 4-Isopropylphenol) werden 34,8 g 2,4-Diisocyanatotoluol zugesetzt. In die Mischung werden sehr langsam 18 g 65proz. Oleum eingetropft. Es wird eine hochviskose trübe Lösung des sulfonierten Isocyanats erhalten.

**Beispiel 12**

Es wird wie in Beispiel 10 verfahren, jedoch werden 35 g 2,4-Diisocyanatotoluol vorgelegt und 18 g Oleum sowie 70 g des in Beispiel 11 näher beschriebenen Phenyl-isopropylphenylphosphats zugesetzt. Es wird eine nahezu klare Lösung des sulfonierten Isocyanats erhalten.

**Beispiel 13**

Ein Gemisch aus 174 g 2,4-Diisocyanatotoluol und 100 g Triäthylphosphat wird durch Zutropfen von 72 g 65proz. Oleum bei Raumtemperatur sulfoniert. Es wird eine dünnflüssige Paste des Sulfonierungsproduktes in Triäthylphosphat erhalten.

**Beispiel 14**

Es wird wie in Beispiel 10 verfahren, jedoch werden 174 g 2,4-Diisocyanatotoluol vorgelegt und 72 g Oleum sowie 200 g Triäthylphosphat zugesetzt. Es wird eine dünnflüssige klare Lösung des Sulfonierungsproduktes erhalten.

Die gemäss Beispiel 3-7, 9-10 12 und 14 erhaltenen klaren Lösungen der sulfonierten Isocyanate lassen sich in bekannter Weise mit Hydroxy- und Amino-funktionellen Verbindungen zu Urethanen und Harnstoffen umsetzen. Sind die Reaktionspartner polyfunktionell, so werden polymere schwerentflammbare Produkte erhalten, in denen das Phosphat als Weichmacher und zusätzliches Flammenschutzmittel wirkt.

**Beispiel 15**

1 Teil der Phosphatlösung aus Beispiel 6 wird mit 1 Teil eines linearen Polypropylenglykoläthers vom Molekularge-

wicht 2000 verrührt. Schon nach 2 Minuten ist ein vernetztes schwer entflammables Elastomer entstanden.

Mit einem auf Äthylendiamin gestarteten basischen Polypropylenglykoläther erfolgt dagegen die Vernetzung erst nach mehreren Stunden.

#### Beispiel 16

Die gemäss Beispiel 2 und gemäss Beispiel 8 erhaltenen Dispersionen sind nach 4 Minuten in einem Überschuss von Polypropylenglykol des MG 2000 bei 60°C löslich, wobei ein Oligourethan mit endständigen OH-Gruppen gebildet wird.

#### Beispiel 17

10 g dimere 2,4-Diisocyanato-toluol-5-sulfonsäure werden sofort nach der Herstellung in Chlorbenzol in 20 g Triäthylphosphit gelöst. Man erhält eine klare lagerstabile Lösung.

Die in Form dieser Lösungen vorliegenden Polyisocyanatsulfonsäuren sind lager- und versandstabil und lassen sich auch nach längerer Zeit mit üblichen Isocyanat- und/oder Sulfonsäure-Reaktionspartnern umsetzen.

#### Beispiel 18

Von rohem Phosgenierungsprodukt eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats wird soviel Diisocyanato-diphenylmethan

abdestilliert, dass der Destillationsrückstand bei 25°C eine Viskosität von 100 cP aufweist. (2-Kernanteil: 60 Gew.-%, 3-Kernanteil: 21 Gew.-%, Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 19 Gew.-%). Zu 130 g dieses Polyisocyanatgemisches in 100 g Tris-chloräthyl-proschat werden unter kräftigem Rühren innerhalb 1 Stunde 20 g 65%iges Oleum zugegeben. Anschliessend werden 60 g Triäthylphosphat zugegeben. Es wird eine dickflüssige homogene Lösung des sulfonierten Polyisocyanats erhalten. Arbeitet man in Anwesenheit der Phosphate, so wird ein heterogenes Reaktionsgemisch erhalten.

#### Beispiel 19

Es wird ein Gemisch hergestellt aus 100 g des in Beispiel 18 als Ausgangsmaterial genannten Phosgenierungsprodukts, 50 g der gemäss Beispiel 18 erhaltenen Lösung des sulfonierten Polyisocyanats in einer Phosphatmischung und 25 g Trichlorfluormethan.

Hierzu gibt man in einem Guss eine Mischung aus 150 g 44%igem Natronwasserglas ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2$ ) 0,2 g des Natriumsalzes eines sulfonierten Paraffingemisches  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$  als Emulgator und 1,5 g Triäthylamin.

Die Mischung schäumt auf zu einem Schaumstoff von RG 450, der sich in der Flamme des Bunsenbrenners nicht entzünden lässt und hohe Druckfestigkeit aufweist.