



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 967 A5**

4(51) C 09 K 19/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 09 K / 304 095 8	(22)	23.06.87	(44)	14.06.89
(31)	878,460	(32)	25.06.86	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Thomas, Oomman P.; Turner, Robert Burton, US

(73) The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Midland, Michigan 48460, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

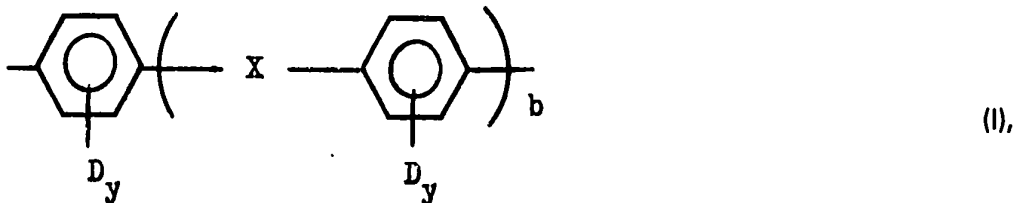
(54) Lösung oder Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers

(55) Polyurethan, Polyole, Flüssigkristall, Polymer, Lösung, Dispersion

(57) Die Erfindung betrifft eine Lösung oder Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Polymerrückgrat hat, an das eine Vielzahl von anhängenden flüssigkristallinen Einheiten in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoff enthaltenden Einheiten angeheftet sind.

Patentansprüche:

1. Lösung oder kolloidale Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit durchschnittlich mindestens zwei aktiven Wasserstoff enthaltenden Einheiten besteht.
2. Lösung oder kolloidale Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein polymerisiertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:
 - (I) Monomeren, die ethylenisch ungesättigt sind und eine interne Gruppierung enthalten mit der Struktur



wobei:

b eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 3, ist,

D Wasserstoff, niedriges Alkyl oder Halogen,

y 0, 1, 2, 3 oder 4 und

X eine Bindung bedeutet, die fähig ist, in Konjugation mit den aromatischen Ringen

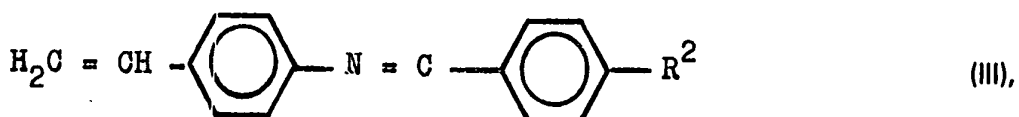
$\begin{matrix} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{N}=\text{N}-, -\text{N}=\text{N}-, -\text{C}(\text{O})-, -\text{C}=\text{C}-, -\text{N}=\text{C}-, -\text{NCO}- \text{ und } -\text{NCOO}- \end{matrix}$
 zu treten;

(II) ethylenisch ungesättigten Benzooesäurederivaten der Formel:



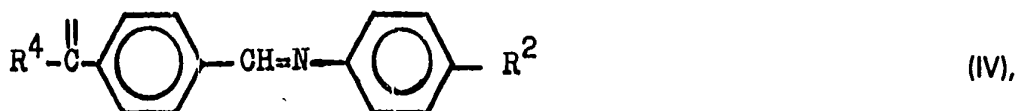
worin R einen inert substituierten Rest, der eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Bindung enthält, und R¹ Wasserstoff oder ein inert substituiertes organisches Radikal darstellen;

(III) ethylenisch ungesättigten Schiff'sche-Base-Derivaten der Formel:



worin R² ein Cyano-, Halogen-, geradkettiger Alkylether-, Phenyl-, Cyclohexyl- oder -CH=CHCOOR³-Rest ist, wobei R³ geradkettiges Alkyl, Acetyl, Carboxylsäure oder Estergruppe oder Amidogruppen darstellt;

(IV) ethylenisch ungesättigten Acryloyl- oder Methacryloyl-Schiff'sche-Base-Derivaten der Formel:

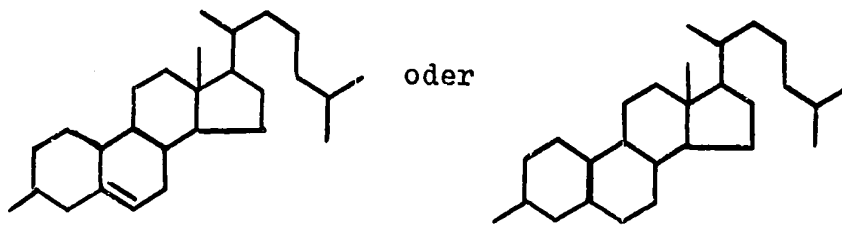


wobei R² wie oben definiert ist und R⁴ die Definition CH₂=CH- oder CH₂=C(CH₃)- hat, oder

(V) ethylenisch ungesättigten Steroidderivaten der Formel:



wobei A



darstellt,

y -COO- oder -N-COO,

R CH₂=CH- oder CH₂=C(CH₃)-,trans -CH₃CH=CH-, CH₃=C oder CH₂=CH(CH₂)_x-,

wobei x eine Zahl von 1 bis 10 oder eine geradkettige mono- oder polyungesättigte Hydrocarbylgruppe ist.

3. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die den aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung mindestens zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre oder sekundäre Amingruppen pro Molekül enthält.
4. Lösung oder Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gelöst oder kolloidal dispergiert ist und die Lösung 1 bis 80 Teile des Polymer auf 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung enthält.
5. Lösung oder Dispersion nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung ein Polyetherpolyol mit einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von 800 bis 3000 und einer durchschnittlichen Funktionalität von 2 bis 4 und ein Glykol oder einen aromatischen Aminkettenverlängerer umfaßt.
6. Lösung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 31 bis 400 und eine durchschnittliche Funktionalität von 3 bis 8 aufweist.
7. Lösung oder Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer ein Polymer aus dem Reaktionsprodukt eines ungesättigten Isocyanats und Cholesterin ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Lösung oder Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers, sie betrifft ferner Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymere.

Außer zur Herstellung von flexiblen Schäumen und nicht zellartigen Elastomeren sind die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyole zur Herstellung von starren zellartigen und nicht zellartigen Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymeren geeignet. Die erfindungsgemäßen Polyurethane und/oder Polyharnstoffpolymere sind z. B. als Sitze, Polster, industrielle Elastomere, als Stoßstangen und als thermische Isolierung einsetzbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Vielerlei Polymere werden aus Verbindungen und Polymeren hergestellt, die eine Vielzahl von aktiven Wasserstoffatomen enthalten. Führend sind unter diesen Polymeren die Polyurethane und Polyharnstoffe. Bei der Herstellung dieser Polymere ist es in der Regel wünschenswert, bestmögliche physikalische Eigenschaften zu erhalten. Zum Beispiel ist es oft wünschenswert, wenn ein flexibler Polymerschäum hergestellt wird, einen Schäum zu produzieren, der gute Widerstandsfähigkeit, Elastizität und Dehneigenschaften aufweist.

Die am häufigsten benutzten Materialien zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen sind Polyether und Polyester, die zwei oder mehr aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen aufweisen. Obwohl daraus hervorragende sowohl zellenartige als auch nichtzellenartige Polymere hergestellt werden, ist es in einigen Fällen wünschenswert, deren Eigenschaften weiter zu verbessern. Eine bekannte Methode zur Verbesserung der Eigenschaften von Polyurethanen, welche aus Polyethern oder Polyestern hergestellt wurden, ist eine Dispersion von Polymerpartikeln in einer kontinuierlichen Polyether- oder Polyester-Polyolphase zu verwenden. Diese sogenannten Polymerpolyole oder Copolymerpolyole enthalten Zusatzpolymere, Polyharnstoff oder Polyurethanharnstoffpartikel oder andere Polymere, die in dem Polyol als eine Vielzahl von kolloidalen (10 bis 1000nm) Teilchen dispergiert sind. Es wurde gezeigt, daß die dispergierten Teilchen verschiedene Eigenschaften der entstehenden zellenförmigen Polyurethane und/oder Polyharnstoffe verbessern, und oft eine Zellen öffnende Funktion bei der Herstellung von Polyurethan und/oder Polyharnstoffschäum ausüben. Ethylenisch ungesättigte Polyether sind beispielsweise in der US-PS 4394491 und 4513124 beschrieben.

Jedoch ist sogar bei Verwendung eines Polymerpolyols eine Verbesserung bestimmter Eigenschaften des Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymers erwünscht. Vor allem ist es wünschenswert, ein zellenförmiges Polyurethan und/oder Polyharnstoffpolymer bereitzustellen, das eine hohe Verdichtungssteife, wie später dargelegt wird, aufweist. Solche Schäume sind besonders für Automobil- oder andere Sitze, bei denen es wünschenswert ist, daß sich der Schaum, wenn man auf ihm sitzt, weich anfühlt, jedoch ausreichenden Halt für angemessenen Komfort bietet, geeignet.

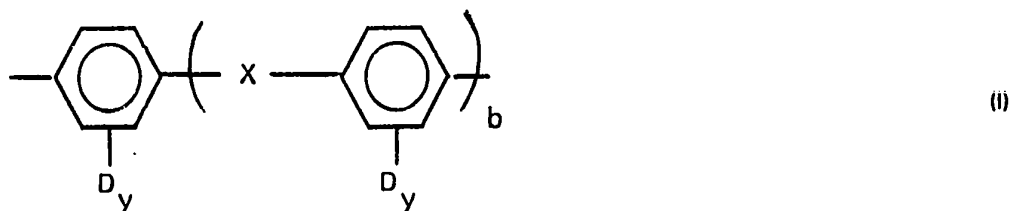
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Polyurethane und/oder Polyharnstoffpolymere, wie Festigkeit und Moduli sowie Dehneigenschaften.

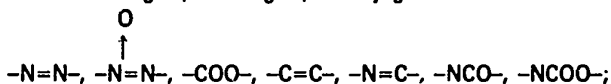
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polyurethan und/oder Polyharnstoffpolymer bereitzustellen, das verbesserte physikalische Eigenschaften aufweist, und eine aktiven Wasserstoff enthaltende Zusammensetzung bereitzustellen, die mit einem Polyisocyanat unter Bildung eines Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymers mit verbesserten Eigenschaften reagiert.

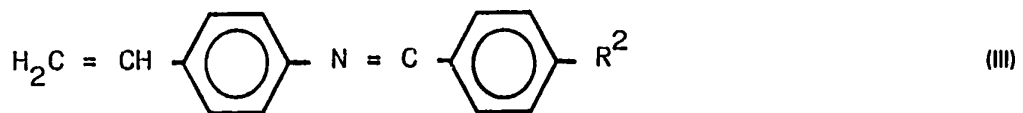
Ein Gegenstand dieser Erfindung ist eine Lösung oder kolloidale Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die durchschnittlich mindestens zwei Isocyanat-reaktive Gruppen pro Molekül enthält. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Lösung oder kolloidale Dispersion eines Polymers in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit durchschnittlich zwei aktiven Wasserstoff enthaltenden Einheiten, wobei das Polymer ein polymerisiertes Monomer umfaßt, das ethylenisch ungesättigt ist und eine interne Gruppierung mit der Struktur:



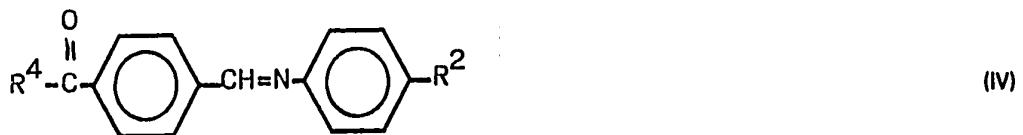
enthält, wobei b eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 3, D Wasserstoff, niedrigeres Alkyl oder Halogen, y 0, 1, 2, 3 oder 4 und X eine Bindung ist, die fähig ist, in Konjugation mit den aromatischen Ringen



zu treten, wobei R ein inert substituierter Rest, der eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Bindung enthält, und R¹ Wasserstoff oder ein inert substituiertes organisches Radikal darstellen,



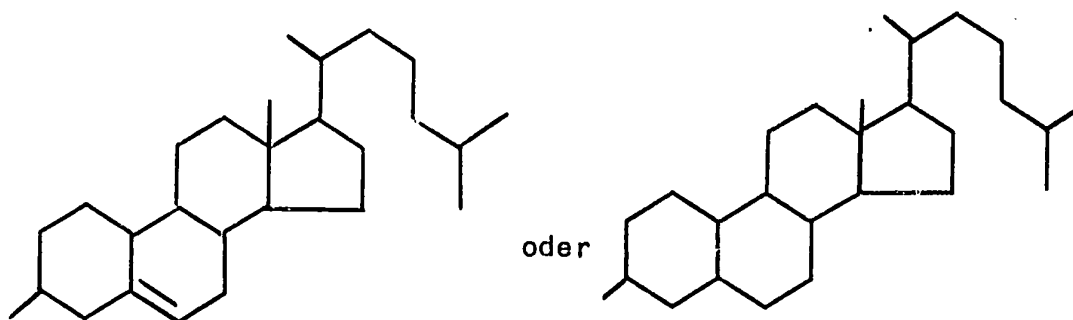
worin R² ein Cyano-, Halogen-, geradkettiger Alkylether-, Phenyl-, Cyclohexyl- oder -CH=CHCOOR³-Rest ist, wobei R³ ein geradkettiges Alkyl, Acetyl, Carboxylsäure oder Estergruppe oder Amidogruppen darstellt;



wobei R² wie oben definiert ist und R⁴ CH₂=CH- oder CH₂=C(CH₃)- oder



wobei A



darstellt,

y -COO- oder -N-COO darstellt,

R CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-,trans-CH₃CH=CH-, CH₃=C-, oder CH₂=CH(CH₂)_x-, wobei x eine Zahl von 1 bis 10 ist oder eine geradkettige mono- oder polyungesättigte Hydrocarbylgruppe ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß die den aktiven Wasserstoff enthaltene Verbindung mindestens zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre oder sekundäre Amingruppen pro Molekül enthält.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gelöst oder kolloidal dispergiert, und die Lösung enthält 1 bis 80 Teile des Polymers auf 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung.

Ein weiteres bevorzugtes Merkmal der Erfindung besteht darin, daß die aktive Wasserstoff enthaltende Verbindung ein Polyetherpolyol mit einem durchschnittlichen Äquivalentgewicht von 800 bis 3000 und einer durchschnittlichen Funktionalität von 2 bis 4 und ein Glykol oder einen aromatischen Aminkettenverlängerer umfaßt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung weist ein durchschnittliches Äquivalentgewicht von 31 bis 400 und eine durchschnittliche Funktionalität von 3 bis 8 in der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung auf.

In einem weiteren bevorzugten Merkmal der Erfindung ist das Polymer ein Polymer aus dem Reaktionsprodukt eines ungesättigten Isocyanats und Cholesterin.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer, das durch zur Reaktion bringen von Polyisocyanat mit der Lösung oder kolloidalen Dispersion nach einem der vorhergehenden Merkmale hergestellt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein quervernetztes, nichtzellartiges oder mikrozellartiges Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer, das ein flüssigkristallines Polymer enthält.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein quervernetztes, nichtzellartiges oder mikrozellartiges Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer, das aus einem flüssigkristallinen Polyol hergestellt ist.

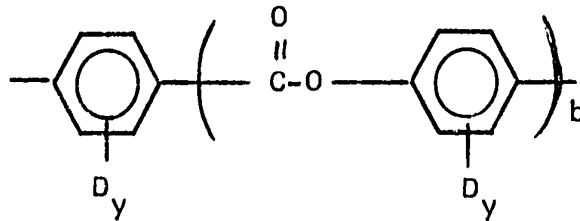
Der Einschluß eines flüssigkristallinen Polyols oder einer Flüssigkristalldispersion in eine aktive Wasserstoff enthaltende Zusammensetzung bewirkt überraschenderweise, wie festgestellt wurde, signifikante und unerwartete Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften von daraus hergestellten Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymeren. Besonders zellenartige Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymere, die aus diesen Lösungen hergestellt wurden, weisen hervorragende Festigkeit und hohe Verdichtsstreifen (moduli) auf.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Das Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer wird durch Reaktion eines Polyisocyanats mit einem eine mesogene Einheit oder Vielzahl davon (im folgenden „flüssigkristallines Polyol“ genannt) enthaltenen Polyol und/oder eine Lösung oder Dispersion eines flüssigkristallinen Polymers in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit durchschnittlich mindestens zwei isocyanatreaktiven Gruppen pro Molekül (im folgenden „Flüssigkristall-Dispersion“ genannt) hergestellt.

Ein flüssigkristallines Polyol wird mit einem Polyisocyanat unter Bildung eines Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymers umgesetzt. Der Begriff „Polyol“ wird hierbei benutzt, um allgemein Verbindungen, welche eine Vielzahl von Isocyanat-reaktiven Gruppen, einschließlich Hydroxyl, primäre oder sekundäre Amine, Carboxylsäuren oder Mercaptangruppen enthalten, einzuschließen. Das flüssigkristalline Polyol kann jegliches Material sein, das polyfunktionell mit einem Polyisocyanat reagiert und das flüssigkristalline (mesogene) Gruppen enthält. Es ist zu beachten, daß, obwohl das flüssigkristalline Polyol flüssigkristalline Gruppen enthält, das flüssigkristalline Polyol selbst mesogen oder nichtmesogen sein kann, obwohl es bevorzugt mesogen ist. Flüssigkristalline (mesogene) Gruppen sind Einheiten, die unter Bildung von nematischen, smektischen oder verwunden nematischen (twisted nematic) (cholesterinartigen) Anordnungen aggregieren. In dem flüssigkristallinen Polyol können die mesogenen Einheiten Teil des Rückgrades des Polyols bilden oder als anhängende Gruppen anwesend sein. Solche Verbindungen schließen z. B. hydroxylterminierte Polyester, die eine interne Gruppierung, wie sie die Struktur



darstellt, enthalten, wobei b eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 3, d ein niedriges Alkyl oder Halogen und y 0, 1, 2, 3 oder 4 ist. Eine andere Klasse von geeigneten derartigen Verbindungen schließen mesogen-iniziierte Polyether ein. Vorteilhaft werden diese durch Zugabe von Alkylloxid zu einer mesogenen Verbindung, die eine Vielzahl von Hydroxyl-, Amin- oder anderen Gruppen, die mit Alkylloxid in einer Ringöffnungsreaktion reagieren, hergestellt. Propylenoxid- und/oder Ethylenoxidderivate von Cellulose oder einer Hydroxyalkylcellulose sind Beispiele für mesogen-iniziierte Polyole.

Von besonderem Interesse sind flüssigkristalline Polyole, die durch Reaktion eines ethylenisch ungesättigten Polyethers mit einem ethylenisch ungesättigten flüssigkristallinen Monomer und einem zweiten Monomer, das sowohl ethylenisch ungesättigt ist als auch eine Isocyanatreaktive Gruppe enthält, hergestellt wurden. Geeignete ethylenisch ungesättigte Polyether schließen Hydroxyl-terminierte Polymere von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid ein, die teilweise oder gänzlich mit einem Monomer, das zur Reaktion mit einer Hydroxylgruppe des Polyethers fähig ist und das auch ethylenisch ungesättigt ist, wie ein ethylenisch ungesättigtes Isocyanat oder Carboxylsäurechlorid bedeckt (capped) sind. Besonders geeignet sind ethylenisch ungesättigte Polyether, wie sie z. B. in der US-PS 4394491 und 4513124 beschrieben sind. Diese ethylenisch ungesättigten Polyether werden dann mit einer Mischung des flüssigkristallinen Monomers und des sekundären Monomers zur Reaktion gebracht. Besonders geeignet als das sekundäre Monomer sind z. B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat. Bei der Herstellung solcher flüssigkristallinen Polymere besteht das flüssigkristalline Monomer zumindest aus 25, bevorzugt aus mindestens 35 bis 90, besonders bevorzugt aus 50 bis 80 Mol-% der flüssigkristallinen und sekundären Monomere. Die relativen Mengen von Monomeren und ungesättigtem Polyol werden derart ausgewählt, daß das resultierende flüssigkristalline Polyol kolloidal dispersibel, bevorzugt löslich in zusätzlichen Mengen von Polyetherpolyol ist. Flüssigkristalline Polyole, die auf diese Weise hergestellt sind, haben einige besondere Vorteile, wie eine ausgezeichnete Löslichkeit in Polyetherpolyolen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verwendung des bifunktionalen Monomers ein Polymer erzeugt, das eine relativ hohe Funktionalität aufweist, was häufig bestimmte Eigenschaften von Polyurethanen, im besonderen zellenartiger Polyurethane, die daraus hergestellt sind, verbessert.

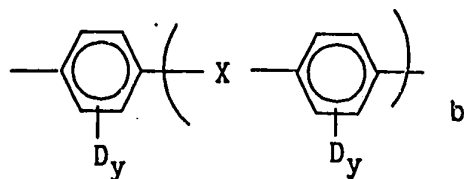
Das flüssigkristalline Polyol kann die einzige, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung darstellen, die bei der Herstellung des Polyurethans- und/oder Polyharnstoffs verwendet wird oder kann in einer anderen aktiven wasserstoffhaltigen Verbindung gelöst, dispergiert oder damit gemischt sein. In jedem Fall ist es bevorzugt, daß die flüssigkristallinen Einheiten, die darin enthalten sind, ungefähr 1 bis 80, bevorzugt 3 bis 60 Gew.-% der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung(en) darstellen. Alternativ oder in Verbindung mit dem flüssigkristallinen Polyol wird eine Flüssigkristalldispersion zur Herstellung eines Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymers benutzt. Die erfindungsgemäße Flüssigkristalldispersion umfaßt eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung, oder eine Mischung davon, worin ein flüssigkristallines Polymer gelöst oder dispergiert ist.

Das flüssigkristalline Polymer ist in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung löslich oder kolloidal dispersibel und enthält eine Vielzahl von daranhängenden flüssigkristallinen Einheiten, die an das Rückgrat des Polymers angeheftet sind, und/oder ein Rückgrat, welches flüssigkristalline Einheiten enthält. Mit kolloidal dispersibel ist gemeint, daß das Polymer in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung als eine Vielzahl von Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 10 bis 1000 nm dispergiert sein kann.

Das Molekulargewicht des flüssigkristallinen Polymers ist nicht besonders kritisch, wenn das flüssigkristalline Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung löslich ist, solange es genügend groß ist, daß die flüssigkristallinen Einheiten unter Bildung einer mesomorphen Struktur aggregieren können. Mesomorphe Strukturen werden im allgemeinen in dem Polymer gebildet, wenn die flüssigkristalline Einheit ein Aspektverhältnis (aspect ratio) von mindestens 2,25, bevorzugt mindestens 2,4, aufweist.

Wenn das flüssigkristalline Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung dispergiert und nicht gelöst vorliegt, werden das Molekulargewicht und die Partikelgröße des flüssigkristallinen Polymers vorteilhaft so gewählt, daß das Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung kolloidal dispergiert ist. Es ist auch bevorzugt, das Molekulargewicht und die Zusammensetzung des flüssigkristallinen Polymers gemeinsam so zu wählen, daß das Polymer einen Phasenübergang in einem mesomorphen Status bei einer Temperatur unterhalb der, bei der das Polymer und die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung abgebaut werden, durchlaufen kann. Bevorzugt durchläuft das dispergierte flüssigkristalline Polymer eine solche Phasenumwandlung bei Temperatur- und Schub-Bedingungen, wie sie bei der Reaktion der Flüssigkristalldispersion mit einem Polyisocyanat zur Bildung eines Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymers verwendet werden. Besonders bevorzugt durchläuft das flüssigkristalline Polymer einen solchen Phasenwechsel bei einer Temperatur zwischen 40 und 130°C.

Eine wichtige Klasse von flüssigkristallinen Polymeren sind Additionspolymere, wie sie durch Homopolymerisierung oder Copolymerisierung eines ethylenisch ungesättigten Monomers, das flüssigkristalline Charakteristika in polymerisierter Form aufweist, hergestellt werden. Dabei ist zu beachten, daß das Monomer selbst nicht flüssigkristallin sein muß, solange die daraus hergestellten Polymere mesogen sind. Beispielhafte derartige Monomere (im folgenden „flüssigkristalline Monomere“ genannt) sind z. B. in Blumstein et al., „Liquid Crystalline Order in Polymers with Mesogenic Side Groups“, *Liquid Crystalline Order in Polymers*, A. Blumstein, ed., Academic Press, Inc., New York (1978) beschrieben. Ethylenisch ungesättigte Monomere, die im wesentlichen lineare, starre Gruppen enthalten, können hierbei verwendet werden. Solche Monomere schließen ethylenisch ungesättigte Biphenyle, Cyclohexylphenylverbindungen, bestimmte konjugierte Diene, verschiedene Monomere, die ethylenisch ungesättigt sind, und interne Gruppen, welche die Struktur



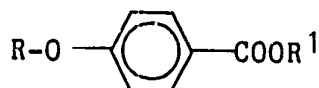
aufweisen, ein, wobei b, y und D wie oben beschrieben sind und X eine Bindung darstellt, die fähig ist, in Konjugation mit aromatischen Ringen zu treten, wie z. B. -N=N-,

0

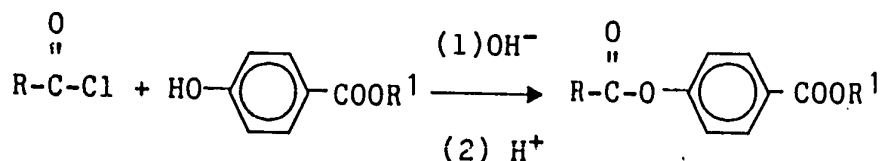
↑

-N=N-, -COO-, -C=C-, -C≡C-, -N=C-, -NCO-, and -NCOO-;

sind, ethylenisch ungesättigte Steroide und andere Monomere, wie sie in den Tabellen 1-4, Seiten 108 bis 120 bei Blumstein, supra beschrieben sind. Drei Haupttypen solcher flüssigkristallinen Monomeren schließen Derivate von Benzoesäure, Schiff-Base-Derivate und Steroidderivate ein. Zusätzlich sind verschiedene gemischte Monomere geeignet. Benzoesäurederivate können von der Struktur

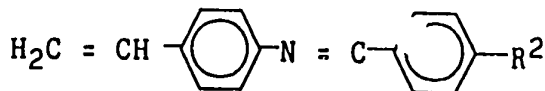


repräsentiert werden, wobei R einen inert substituierten Rest, welcher eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Bindung enthält, und R¹ Wasserstoff oder ein inert substituiertes organisches Radikal, bevorzugt frei von polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Bindungen darstellt. Mit „inert substituiert“ ist gemeint, daß die betreffende Einheit keine Substituentengruppen aufweist, oder Substituentengruppen aufweist, die nicht in unerwünschter Weise ihren mesogenen Charakter beeinflußt. Solche Benzoesäurederivate werden vorteilhaft durch Umsetzung eines Säurechlorids mit einer p-Hydroxybenzoesäure oder einem Ester davon gemäß der Gleichung:

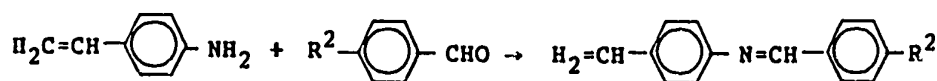


hergestellt, wobei R und R¹ wie oben definiert sind. Bevorzugt ist R H₂C=CH-, H₂C=C(CH₃)-, H₂C=C(CH₃)CH₂-, H₂C=CHOCH₂CH₂- oder eine ähnliche Gruppe. R¹ ist bevorzugt ein niedriges Alkyl oder Wasserstoff und am meisten bevorzugt Wasserstoff.

Geeignete Schiff-Basenderivate umfassen zwei Haupttypen, die Styrolerivate und die Acryloyl- oder Methacryloylderivate. Die Styrolerivate können allgemein durch die Struktur

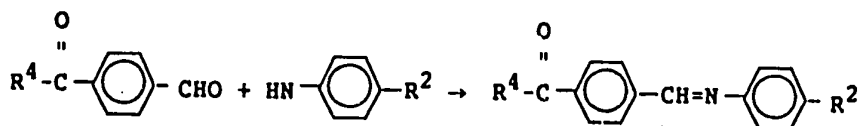
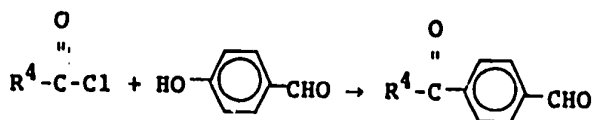


dargestellt werden, wobei R² ein Radikal ist, das nicht in unerwünschter Weise das mesogene Verhalten eines Polymers aus dem Monomer oder die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit des Polymers in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung oder Polymer auswirkt. Für R² beispielhafte Gruppen schließen Cyano, Halogen, geradkettige Alkylether, Alkyl, Phenyl, Cyclohexyl, -CH=CHCOOR³, wobei R³ geradkettiges Alkyl, Acetyl, Carboxylsäure oder Estergruppe oder Amidogruppe darstellt, ein. Die Schiff-Basenderivate auf Styrolbasis werden vorteilhaft durch Reaktion von para-Aminostyrol mit einem parasubstituierten Benzaldehyd gemäß der Gleichung II



hergestellt, wobei R² wie oben definiert ist. Das para-Aminostyrol selbst kann durch Reduktion von para-Nitrostyrol oder durch Dehydrierung von para-2-Hydroxyethylanilin hergestellt werden.

Die Acryloyl- oder Methacryloyl-Schiff-Basenderivate werden vorteilhaft durch Reaktion des Säurechlorids mit para-Hydroxybenzaldehyd unter Bildung eines ungesättigten Aldehyds und weiter durch Reaktion des Aldehyds mit einem parasubstituierten Anilin, wie durch Gleichung III dargestellt,

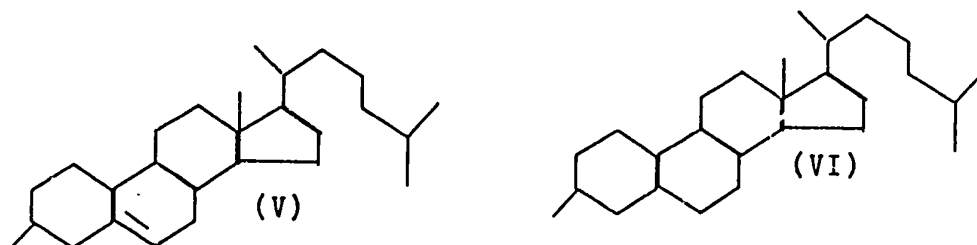


hergestellt, wobei R^2 wie oben definiert und R^4 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ oder $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ist.

Geeignete Steroidderivate können durch Reaktion einer ungesättigten Säure, eines ungesättigten Säurechlorids oder ungesättigten Isocyanats mit Cholesterin oder Cholestanol hergestellt werden. Solche Derivate können durch die Struktur

R-Y-A

dargestellt werden, wobei A



dargestellt und Y $-\text{COO}-$ oder $-\text{N}-\text{COO}-$ darstellt und R wie oben definiert ist. In solchen Steroidderivaten ist R vorteilhaft $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $\text{trans}-\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}_3=\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x-$, wobei x eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 ist, sowie eine geradkettige mono- oder polyungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe. Geeignete Steroidderivate sind in Tabelle 3, Seiten 116 bis 117 von Blumstein, *supra*, beschrieben. Bevorzugt sind von solchen Steroidderivaten die Cholesterinderivate von Isocyanatoethylmethacrylat oder anderen ungesättigten Isocyanaten aufgrund ihrer leichten Herstellung.

Das flüssigkristalline Polymer, enthaltend anhängende mesogene Gruppen, kann durch Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers über freie Radikale, wie oben beschrieben, hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Polymerisation über freie Radikale solcher ethylenisch ungesättigter Monomere sind dem Fachmann wohlbekannt und darauf wird für die Zwecke der Erfindung verwiesen. Die Polymerisation wird unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß das resultierende Polymer in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung oder Polymer löslich oder dispergierbar ist. Lösungspolymerisationstechniken sind besonders geeignet, um ethylenisch ungesättigte Monomere zu polymerisieren. Bei einer solchen Lösungspolymerisation wird das Monomer in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels polymerisiert. „Inert“ bedeutet in diesem Fall, daß das Lösungsmittel nicht mit dem Monomer reagiert, oder andererseits in unerwünschter Weise die Polymerisation beeinflusst. Wird ein Lösungsmittel benutzt, so ist es vorteilhaft, dieses von dem flüssigkristallinen Polymer zu entfernen, nachdem das Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gelöst oder dispergiert ist. Alternativ kann das Monomer in situ in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung oder Polymer polymerisiert werden. Bei einer solchen in-situ-Polymerisation ist es üblich, ein Lösungsmittel zu benutzen, um die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit des flüssigkristallinen Polymers zu unterstützen. Besonders geeignete Lösungsmittel schließen Addukte von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen und einer bifunktionellen Verbindung, die eine mit aktivem Wasserstoff reaktive Gruppe und eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, wie z. B. ein ethylenisch ungesättigtes Isocyanat, Carboxylsäure und Carboxylsäurechlorid enthält. Techniken für solche in-situ-Polymerisationen werden z. B. in den US-Patenten Nr. 4460715 und 4394491 beschrieben. Die Polymerisation wird vorteilhaft in Anwesenheit einer Quelle für freie Radikale durchgeführt. Jeder der üblichen freien Radikalinitiatoren wie die allgemein bekannten organischen Peroxide, Peroxyester und Azoverbindungen sind für diesen Zweck geeignet. Zusätzlich können Strahlung oder andere freie Radikalquellen benutzt werden.

Die Polymerisation wird vorteilhaft bei einer Temperatur von -20°C bis 150°C durchgeführt. Die optimale Polymerisationstemperatur ist natürlich von dem entsprechenden benutzten Monomer, dem entsprechenden freien Radikalinitiator, der, falls überhaupt, benutzt wird und von anderen Umständen, die bei der Polymerisierung von ethylenisch ungesättigten Monomeren wohlbekannt sind, abhängig.

Zur Kontrolle des Molekulargewichts des Polymers kann es vorteilhaft sein, die Menge an Initiator anzupassen oder ein Kettentransferagens bei der Polymerisation zu verwenden. Typischerweise zeigt sich bei Verwendung von größeren Mengen eines freien Radikalstarters oder Kettentransferagens eine Neigung zur Verringerung des Molekulargewichts des resultierenden Polymers. Deshalb wird vorteilhafterweise ein freier Radikalstarter in einer Menge von 0,01 bis 10, bevorzugt 0,05 bis 5 Teilen pro 100 Teile Monomer verwendet. Geeignete Kettentransferagenten schließen z. B. Mercaptane, Carboxylsäuren und

halogenhaltige Verbindungen ein. Diese und andere geeignete Kettentransferagentien sind z. B. in der europäischen Patentveröffentlichung 0091 036 A2 beschrieben.

Das flüssigkristalline Monomer kann homopolymerisiert werden oder mit einem anderen Monomer, das mesogen oder nichtmesogen sein kann, copolymerisiert werden. Jegliche solche Copolymerisation kann eine Zufallscopolymerisation oder eine Block- oder Pfropf-Copolymerisation sein. Die einzige Eingrenzung eines solchen anderen Monomers ist, daß es eine solche Zusammensetzung haben muß und in einer solchen Menge anwesend sein muß, daß das Polymer mesomorph ist.

Typischerweise ist das Polymer mesomorph, wenn mindestens 25, bevorzugt 35 bis 100, besonders bevorzugt 50 bis 100 Mol-% der Monomere, die für seine Herstellung verwendet werden, flüssigkristalline Monomere sind.

Geeignete nichtmesogene Monomere, die geeignete Comonomere für das flüssigkristalline Polymer sind, beinhalten solche, wie sie in dem US-Patent Nr. 4394491 beschrieben sind. Von besonderem Interesse sind die Acryl- und Methacrylester, die ungesättigten Nitrile, besonders Acrylonitril, und die vinylicischen Aromaten, besonders Styrol.

Zusätzlich zu Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren sind Polymere aus anderen Typen von Monomeren hierbei brauchbar, solange die resultierenden Polymere flüssigkristalline anhängende Gruppen enthalten. Von besonderem Interesse sind Polypeptide wie Poly(g-benzyl-L-glutamat) wie sie bei DuPre, „Liquid Crystals“, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3d ed., Vol. 14, Seiten 395 bis 427, John Wiley and Sons, New York (1961) beschrieben sind.

Hauptketten-flüssigkristalline Polymere, eine weitere brauchbare Klasse von flüssigkristallinen Polymeren, enthalten mesogene Einheiten als Teil des Polymerrückgrates. Jegliche solchen Polymere, die löslich oder dispergierbar in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung sind oder die durch Benutzung eines Kompatibilitätsvermittlers, eines Cosolvents oder anderer geeigneter Techniken gelöst oder dispergiert werden können, können benutzt werden. Beispielhaft für solche Hauptketten-flüssigkristalline Polymere schließen Copolymere von z. B. Hydrochinon oder Terephthaloylchlorid, besonders Terpolymere von Hydrochinon und arylsubstituierten Hydrochinonen, Terephthaloylchlorid und einem Alkylenoxid, sowie anderen Hauptketten-flüssigkristallinen Polymeren, wie sie bei Blumstein et al. „Structure-Property Relations in Flexible Thermotropic Mesophase Polymers“, Polymeric Liquid Crystals, Blumstein, ed. Plenum Press, New York (1985), beschrieben sind, ein.

Das flüssigkristalline Polymer ist in einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gelöst oder dispergiert. Die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung kann jegliche Zusammensetzung besitzen, solange das flüssigkristalline Polymer darin in einem günstigen Ausmaß löslich oder dispergierbar ist. Mit „löslich oder dispergierbar in günstigen Ausmaßen“ ist gemeint, daß eine ausreichende Menge des flüssigkristallinen Polymers in die aktive Wasserstoff enthaltende Verbindung gelöst oder dispergiert werden kann, um einem daraus hergestellten Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer eine Verbesserung der Eigenschaft oder Verarbeitung zu verschaffen. Üblicherweise wird eine solche Verbesserung bemerkt, wenn mindestens 1, bevorzugt 1 bis 80, und mehr bevorzugt 3 bis 60 Gew.-Teile des dispergierten flüssigkristallinen Polymers je 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung anwesend sind. Wenn das flüssigkristalline Polymer in der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung gelöst ist, sind bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung anwesend.

Die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung, in der das flüssigkristalline Polymer dispergiert ist, wird gemäß den in einem daraus hergestellten Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer gewünschten Eigenschaften ausgesucht. Es ist bekannt, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit verschiedenem Äquivalentgewicht und Funktionalität zur Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffpolymeren mit verschiedenartigen Eigenschaften zu verwenden. Zum Beispiel werden zur Herstellung von elastomeren Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit relativ hohem Äquivalentgewicht (400 bis 10000) und niedriger Funktionalität (2- bis 4funktional) bevorzugt. Um steifere Polyurethane und/oder Polyharnstoffe herzustellen, werden Materialien mit niedrigem Äquivalentgewicht (31 bis 1000) und höherer Funktionalität (2- bis 16funktional) bevorzugt. Die Auswahl der richtigen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen zur Benutzung bei der Herstellung bestimmter Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymere kann als für den Fachmann gewöhnliche Auswahl angesehen werden.

Geeignete aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen sind in dem US-Patent Nr. 4394491 beschrieben. Bevorzugte derartige Verbindungen sind Polyetherpolyole und die korrespondierenden amintermierten Polyether, Polyesterpolyole, die sogenannten Polymerpolyole, besonders solche, die dispergierte Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten, Polyharnstoffpolymere oder Polyurethanpolyharnstoffpolymere, Alkylenglykole und amintermierte Kettenverlängerungsverbindungen, wie sie in dem US-Patent Nr. 4218543 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole, die eine Funktionalität von 2 bis 4 und ein Äquivalentgewicht von 800 bis 3000 aufweisen, die korrespondierenden amintermierten Polyether, und Copolymerpolyole, die dispergierte Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten und aus einem solchen Polyetherpolyol hergestellt wurden sowie Mischungen dieser Materialien mit Alkylenglykolen und/oder amintermierten Kettenverlängerungsverbindungen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die typischen verstärkenden Effekte von Copolymerpolyolen durch die Verwendung von Flüssigkristall enthaltenden Polyolen weiter verstärkt werden.

Das flüssigkristalline Polyol oder die Flüssigkristalldispersion wird in ein Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer durch Reaktion mit Polyisocyanat gebildet. Verfahren zur Durchführung solcher Reaktionen sind bekannt und z. B. bei Ulrich, „Urethane Polymers“, The Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 23, Seiten 576 bis 608, New York (1983) beschrieben.

Jegliche aromatische oder aliphatische organische Polyisocyanate, welche im Durchschnitt mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten, sind geeignet.

Solche Polyisocyanate sind z. B. in den US-Patenten Nr. 4065410; 3401180; 345460; 315216; 3492330; 3001973; 3594164; und 3164605 beschrieben.

Aromatische Polyisocyanate, die hierbei besonders geeignet sind, schließen z. B. 2,4- und/oder 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Polymethylenpolyphenylpolyisocyanate und Mischungen davon ein. Ebenfalls geeignet sind polymere Derivate von Diphenylmethandiisocyanat sowie Prepolymere oder Quasiprepolymere davon.

Besonders geeignete aliphatische Polyisocyanate schließen z. B. die hydrogenierten Derivate der obengenannten aromatischen Polyisocyanate sowie Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und 1,4-Cyclohexandiisocyanat ein.

Zusätzlich sind Prepolymere und Quasiprepolymere der vorgenannten Polyisocyanate, welche einen -NCO-Gehalt von 0,5 bis 10 Gew.-% aufweisen, hierin brauchbar.

Das Polyisocyanat ist vorteilhaft in einer Menge vorhanden, um in der Reaktionsmischung zwischen 70 und 500, bevorzugt zwischen 80 und 150, und besonders bevorzugt 95 bis 120 Isocyanatgruppen pro 100 aktiven Wasserstoff enthaltenden Gruppen bereitzustellen. Wenn die Bildung eines Isocyanat enthaltenden Polymers gewünscht ist, können höhere Mengen des Polyisocyanats benutzt werden.

Im allgemeinen werden nichtzellenartige Polyurethan- und/oder Polyharnstoffelastomere (solche, die eine ungefüllte Dichte von mindestens $0,8\text{g/cm}^3$ aufweisen) durch Reaktion einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit relativ hohem Äquivalentgewicht (bevorzugtes Molekulargewicht 800 bis 3000) und einer Kettenverlängerungsverbindung mit einem Polyisocyanat hergestellt. Die Kettenverlängerungsverbindung hat bevorzugt ein Äquivalentgewicht von 31 bis 250 und eine Funktionalität von 2 bis 4, bevorzugt 2. Der Kettenverlängerer ist bevorzugt ein Glykol oder ein Diamin, wobei C_2 bis C_6 Alkylglykole und sterisch gehinderte aromatische Diamine bevorzugt sind. Zur Herstellung von nichtzellenartigen oder mikrozellartigen Elastomeren kann ein übliches Gießverfahren, besonders ein lösungsmittelfreies Gießverfahren, oder ein Reaktionseinspritzformverfahren (reaction injection molding process) benutzt werden. Geeignete Gießtechniken sind z. B. in dem US-Patent Nr. 4556703 beschrieben. Reaktionseinspritzformverfahren sind beispielsweise in F. M. Sweeney, *Introduction to Reaction Injection Molding*, Technomics, Inc., (1979) beschrieben. Geeignete Ansätze zur Verwendung in RIM-Verfahren sind z. B. in den US-Patenten Nr. 4269945; 4218610; 4297444 und 4530941 beschrieben. In diesen Ansätzen wurden alle oder ein Teil einer oder mehrerer der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen durch ein flüssigkristallines Polyol oder eine Flüssigkristalldispersion mit einer ähnlichen Äquivalentgewichtsfunktionalität und Reaktivität substituiert.

Bei der Herstellung von elastomeren Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymeren kann entweder ein Einschnitt- oder Zweischritt- (d. h. Prepolymer) Verfahren angewandt werden. In dem Zweischritt-Verfahren wird die gesamte oder der größte Teil der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung mit relativ hohem Äquivalentgewicht mit einem Überschuß von Polyisocyanaten unter Bildung eines isocyanatterminierten Prepolymers zur Reaktion gebracht, das dann mit dem Kettenverlängerer und verbleibendem Material mit hohem Äquivalentgewicht umgesetzt wird. In dem einstufigen Prozeß wird das meiste oder die Gesamtmenge des Materials mit relativ hohem Äquivalentgewicht mit dem Kettenverlängerer gemischt und die Mischung mit dem Polyisocyanat zur Reaktion gebracht. Jedoch können bestimmte Prepolymere und Quasiprepolymere sogar in dem einstufigen Prozeß als Polyisocyanatkomponente verwendet werden.

Bevorzugt ist das Polyurethan- und/oder Polyharnstoffpolymer zellenartig, d. h. hat eine ungefüllte Dichte von weniger als $0,8\text{g/cm}^3$. Besonders bevorzugt ist das Polyurethan und/oder der Polyharnstoff ein flexibler Polyurethanschäum. Ein solcher flexibler Polyurethanschäum wird vorzugsweise durch Reaktion eines flüssigkristallinen Polyols oder einer flüssigkristallinen Dispersion mit relativ hohem Äquivalentgewicht mit einem Polyisocyanat in Anwesenheit eines Blähmittels hergestellt. Bei der Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen ist es vorteilhaft, auch ein oberflächenaktives Mittel zum Stabilisieren der Schaumreaktionsmasse und zur Kompatibilisierung der verschiedenen Komponenten der Reaktionsmischung zu verwenden und verschiedene Katalysatoren für die Urethanbildungs- und Blähreaktionen zu verwenden. Zusätzlich wird oft ein Vernetzungsmittel (crosslinker) verwendet, um ein schnelles anfängliches Härten zu fördern.

Bei der Herstellung von flexiblem Polyurethanschäum hat das flüssigkristalline Polyol oder die Hauptwasserstoff enthaltende Verbindung(en) in der Flüssigkristalldispersion vorteilhafterweise ein Äquivalentgewicht von 800 bis 3000 und eine durchschnittliche Funktionalität (hier bestimmt als die Anzahl von aktivem Wasserstoff enthaltenden Gruppen pro Molekül) von 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3.

Geeignete Blähmittel zur Herstellung von Schäumen sind bekannt und schließen z. B. Wasser, niedrigsiedende halogenierte Alkane wie Methylchlorid, Monochlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, das sogenannte „Azo“-Blähmittel, feinverteilte Feststoffe und ähnliches sowie andere Materialien, die unter den Bedingungen der Schäumungsreaktion ein Gas bilden, ein. Wasser, die halogenierten Methane oder Mischungen davon sind bevorzugt. Bei der Verwendung von Wasser als Blähmittel werden 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-Teile Wasser pro 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung(en) verwendet. Die halogenierten Alkane werden üblicherweise in einer Menge von 5 bis 75 Teile auf 100 Gew.-Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung(en) verwendet. Jedoch ist die Verwendung von variierenden Mengen von Blähmitteln zum Erreichen der gewünschten Dichte wohlbekannt und es kann in manchen Fällen vorteilhaft sein, Mengen an Blähmitteln zu verwenden, die außerhalb des obengenannten Bereiches liegen.

Geeignete oberflächenaktive Mittel schließen die diversen oberflächenaktiven Mittel auf Silikon-Basis, bevorzugt solche, die Blockcopolymere aus einem Polysiloxan und einem Poly(alkylenoxid) sind, ein. Geeignete derartige oberflächenaktive Mittel schließen z. B. das oberflächenaktive Mittel Y-10184, erhältlich bei Union Carbide Corporation, ein. Oberflächenaktive Mittel werden in einer Menge verwendet, die ausreichend ist, die Schäumungsreaktionsmischung gegen das Zusammenfallen zu schützen, bis der Schaum gehärtet ist und die Bildung einer etwa gleichmäßigen Zellstruktur zu fördern.

Üblicherweise werden 0,1 bis 5, bevorzugt 0,3 bis 3 Gew.-Teile des oberflächenaktiven Mittels pro 100 Teile aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung(en) verwendet.

Vernetzungsmittel (crosslinkers), die gewöhnlich bei der Herstellung von flexiblen Polyurethanschäumen verwendet werden, schließen Alkanolamine mit niedrigem Äquivalentgewicht wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin, Dipropanolamin, Tripropanolamin, Methyl-diethanolamin und Methyl-dipropanolamin ein. Ebenfalls brauchbar sind die Alkylenglykole und hydraxylterminierten Polyole mit niedrigem Äquivalentgewicht wie Glycerin und Trimethylolpropan. Solche crosslinker werden im allgemeinen in geringen Mengen, bevorzugt mit 0,2 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Teilen pro 100 Teile der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen mit relativ hohem Äquivalentgewicht verwendet.

Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethan und/oder Polyharnstoffschäumen schließen Organometallkatalysatoren und tertiäre Aminverbindungen ein. Bei den organometallischen Katalysatoren werden Organo-Zinn-Katalysatoren im allgemeinen bevorzugt. Geeignete Katalysatoren sind z. B. in dem US-Patent Nr. 4495081 beschrieben. Bei der Verwendung solcher Katalysatoren wird eine Menge, die zur Erhöhung der Urethanbildungsrate (und der Schäumungsreaktionen, wenn ein zellartiges Polymer gebildet wird) ausreicht, benutzt. Üblicherweise werden 0,001 bis 0,5 Teile eines organometallischen Katalysators pro 100 Teile aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung(en) verwendet. Tertiäraminhaltige Verbindungen werden in Mengen von 0,1 bis 3 Teilen pro 100 Teile des aktiven Wasserstoffs enthaltenden Materials verwendet. Bei der

Herstellung von Polyisocyanuratschäumen werden günstigerweise Alkalimetallverbindungen als Trimerisierungskatalysatoren verwendet.

Der Schaum kann in jeglicher gewünschter Art hergestellt werden. Der Schaum kann durch zur Reaktion bringen der Komponenten in einer geschlossenen Form oder so hergestellt werden, daß den reagierenden Komponenten erlaubt wird, ungehindert aufzugehen. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen sind z. B. in dem US-Patent Nr. 4451588 beschrieben.

Außer zur Herstellung von flexiblen Schäumen und nicht zellartigen Elastomeren sind die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyole zur Herstellung von starren zellartigem und nichtzellartigem Polyurethan und/oder Polyharnstoffpolymeren geeignet. Methoden zur Herstellung solcher Materialien sind z. B. in den US-Patenten Nr. 4579844 und 4569951 beschrieben. Starre Polyurethanschäume werden vorteilhaft durch Benutzung von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen mit einem Äquivalentgewicht von 31 bis 400 und einer durchschnittlichen Funktionalität von 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 8, hergestellt. Die erfindungsgemäßen Polyurethane und/oder Polyharnstoffpolymere sind z. B. als Sitze, Polster, industrielle Elastomere, als Autostirn Bretter (automobile fascia) und Stoßstangen und als thermische Isolierung brauchbar.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu beschränken. Alle Teile- und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Die folgende Aufstellung zeigt in den Beispielen und Vergleichsläufen benutzte Testverfahren zur Bestimmung der Eigenschaften des geformten Schaums.

Eigenschaften	Testverfahren		
Bruchfestigkeit	ASTM	3574-81	Test E
Dehnung	ASTM	3574-81	Test E
Zugfestigkeit	ASTM	3574-81	Test F
Elastizität	ASTM	3574-81	Test H
Verdichtungsverformung	ASTM	3574-81	Test D
ILD (Eindruck-Durchbiegung)	ASTM	3574-81	Test B
Verdichtungsteife (modulus)	Verhältnis von 65% ILD zu 25% iLD		
Luftfluß	ASTM	3574-81	

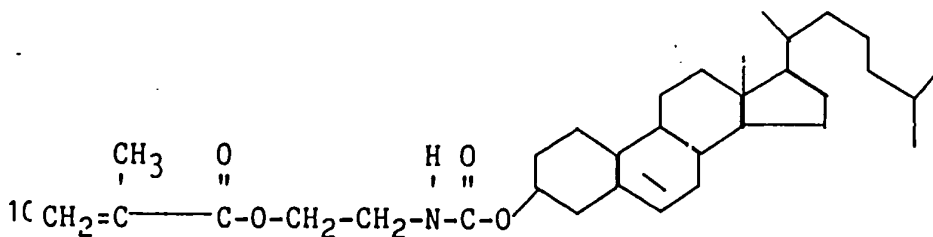
In den Tabellen ist „LCP“ ein flüssigkristallines Polymer (liquid crystalline polymer) und „% CPP Feststoffe“ % Styrol/Acrylonitrilpartikel in den Polyolen.

Beispiel 1

A. Herstellung von ungesättigtem cholesterolischem Monomer

In einem geeigneten Reaktionsgefäß werden 78g (0,2 Mol) Cholesterin in 600ml frisch destilliertem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,3ml eines Organo-Zinn-Katalysators (T-9, verkauft durch Air Products and Chemicals, Inc.), zugegeben. Während bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde eine Lösung von 32g Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) in 40ml Toluol tropfenweise zugegeben. Nachdem die ganze IEM-Lösung zugegeben worden war, wurde die Temperatur für 2 Stunden auf 62°C erhöht. Das entstandene Monomer kristallisierte beim Abkühlen aus.

Das kristallisierte Monomer wurde isoliert und unter Vakuum bei 100°C 24 Stunden lang getrocknet. Das entstandene Monomer, das einen Schmelzpunkt von 159°C besaß, hatte die folgende Struktur:



Eine Portion von 2g des Monomers wurde in 20ml Toluol dispergiert und in einen 100-ml-Kolben unter ein Stickstoffpolster eingebracht. Zu dieser Mischung wurden 0,01g (0,02 Gew.-% bezogen auf Monomer) Azobis-(isobutyronitril) zugegeben. Die Temperatur des Kolbens wurde auf 67°C für eine Zeitspanne von 4 Stunden erhöht, um Polymerisation zu bewirken. Der Kolben wurde dann abgekühlt und das Produktpolymer in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet.

Das getrocknete Polymer wurde auf einem universellen Zeiss-Mikroskop mit polarisiertem Licht, das mit einem Mattler FP-82 Hitzeabschnitt (hot stage) ausgerüstet ist, untersucht. Eine Phasenumwandlung wurde bei 240°C beobachtet, darüber erscheint das Polymer als eine doppelt brechende Flüssigkeit. Eine bläuliche Phase, charakteristisch für den cholesterischen flüssigkristallinen Zustand, wurde bei 257°C unter gekreuzter Polarisierung (crossed polars) beobachtet. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, daß das Polymer flüssig kristallin war.

B. Herstellung der Flüssigkristalldispersion

In einem geeigneten Reaktor, der mit einem Stickstoffkissen ausgerüstet war, wurden 23g des Monomers aus Teil A und 295g eines ethylenoxidbedeckten Poly(propylenoxids) (Polyol A) mit einem Äquivalentgewicht von 1650 gemischt. Nach sorgfältigem Mischen wurde die Temperatur der Mischung auf 125°C erhöht. Separat wurden 150g eines IEM-bedeckten Polyols durch Reaktion von IEM mit Polyol A in einem Molverhältnis von 0,374 hergestellt. In das bedeckte Polyol wurden 0,6g Azobis(isobutyronitril) gelöst. Die resultierende Lösung wurde langsam über eine Zeitspanne von einer Stunde bei einer Temperatur von 125°C in das Reaktionsgefäß zugegeben. Bei Zugabe der Initiatorlösung wurde das Aussehen der Reaktionsmischung milchig. Nach vollendeter Zugabe der Initiatorlösung wurde die Reaktionsmischung für weitere 4 Stunden auf 125°C erhitzt. Nach dieser Zeitspanne wurde an das Produkt ein Vakuum angelegt, um etwaige flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Das Produkt war eine Dispersion, die 5% des flüssigkristallinen Polymers enthielt.

C. Aus Flüssigkristalldispersion hergestellter geformter Schaum

Ein geformter flexibler Schaum wurde aus dem folgenden Ansatz hergestellt:

Komponente	Gewichtsteile
Flüssigkeitsdispersion ¹	100
Wasser	3,8
Oberflächenaktives Mittel auf Silikonbasis ²	1,35
tertiärer Aminkatalysator ³	0,24
Katalysator A ⁴	0,12
Organozinnkatalysator B ⁵	0,0042
Diethanolamin	1,7
Toluoldiisocyanat ⁶	105 Index

1 z. B. 1-B.

2 Y-10184 Oberflächenaktives Mittel auf Silikonbasis, vertrieben durch Union Carbide Corporation.

3 Bis(N,N-dimethylaminoethyl)amin.

4 Eine 33 Gew.-%ige Lösung von Triethylendiamin in Dipropylenglykol.

5 Dimethylzinn-dilaurat.

6 eine 80:20 Gew.-% Mischung des 2,4- und 2,6-Isomers.

Die Mischung zeigt eine Aufgehzeit von 35 Sekunden und eine Härtezeit von 6 Minuten.

Die Eigenschaften dieses Schaums (bezeichnet Schaum Probe Nr. 1) sind in der folgenden Tabelle 1 beschrieben.

Beispiele 2 und 3 und Vergleichslauf A

Ein geformter Schaum wurde, wie unter Beispiel 1-C beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Flüssigkristalldispersion durch das gleiche Gewicht eines konventionellen Copolymer-Polyols, enthaltend 10 Gew.-% dispergierte Styrol/Acrylonitril (70:30 Gewichtsverhältnis) Teilchen, ersetzt wurde. Die Eigenschaften dieses Schaums (bezeichnet Vergleichsprobe Nr. A) werden in der folgenden Tabelle 1 beschrieben.

Ein weiterer geformter Schaum (Probe Nr. 2) wurde wie im Beispiel 1-C beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß ein Teil der Flüssigkristalldispersion durch ein Copolymerpolyol, enthaltend dispergierte Styrol/Acrylonitrilteilchen (70:30 Gewichtsverhältnis) so ersetzt wurde, daß das gemischte Polyol 10 Gew.-% dispergierte SAN-Teilchen und 2,5 Gew.-% dispergiertes flüssigkristallines Polymer enthielt. Die Eigenschaften dieses Schaums sind in Tabelle 1 beschrieben.

Die Probe von geformtem Schaum Nr. 3 wurde, wie im Beispiel 1-C beschrieben, hergestellt, mit der Ausnahme, daß ein Teil des Flüssigkristall enthaltenden Polyols durch ein Copolymerpolyol, enthaltend dispergierte Styrol/Acrylonitrilteilchen (70:30 Gewichtsverhältnis) so ersetzt wurde, daß die gemischten Polyole 10 Gew.-% dispergierte SAN-Teilchen und 3 Gew.-% dispergiertes flüssigkristallines Polymer enthielten. Die Eigenschaften dieses Schaums sind in Tabelle 1 beschrieben.

Wie aus den Daten von Tabelle 1 ersichtlich, vermittelt die Benutzung sogar kleinster Mengen eines flüssigkristallinen Polymers eine wesentliche Erhöhung der Verdichtungssteife.

Tabelle 1

Eigenschaft	Beispiele und Vergleichsläufe			
	1	A	2	3
% LCP	5	0	2,5	3,0
% CCP Feststoffe	0	10	10	10
Lichte 1lb/ft ³ (kg/cm ³)	1,88 (3,01)	1,87 (2,99)	1,93 (3,09)	1,94 (3,11)
Bruchfestigkeit, psi (MPa)	17,1 (0,12)	22,8 (0,16)	22,5 (0,15)	22,1 (0,15)
Dehnung %	111	107	114	103
Zugfestigkeit, pli (knM)	1,59 (0,28)	1,81 (0,32)	1,57 (0,27)	1,90 (0,33)
Elastizität %	55	55	53	48
% Verdichtungsverformung				
C ₁	6,6	6,6	8,0	8,5
C _d	12,9	13,1	15,6	16,7
ILD				
25 %	18	22	24	24
65 %	50	53	65	69
ret 25 %	15	17	20	18
Verdichtungssteife	2,78	2,41	2,71	2,88
Luftfluß ft ³ /min (m ³ /s)	4,3 (0,0020)	4,8 (0,0022)	4,6 (0,0022)	4,4 (0,0021)

Beispiel 4 und Vergleichslauf B

Die Probe von geformtem Schaum Nr. 4 wurde gemäß des allgemeinen Prozesses der im Beispiel 1-C beschrieben ist, hergestellt. Die verwendeten Polyole waren eine Mischung einer Flüssigkristalldispersion und eines Copolymerpolyols. Die Mischung wurde auf einer Gewicht-gegen-Gewicht-Basis gegen die Flüssigkristalldispersion, die im Beispiel 1-C verwendet wurde, ausgetauscht. Das Flüssigkristallpolymer, das, wie im Beispiel 1-B beschrieben, hergestellt wurde, war von niedrigerem Molekulargewicht und deshalb löslich im Polyol A. Das Copolymerpolyol wurde gemäß dem allgemeinen Prozeß der in der ebenfalls anhängigen Anmeldung von Hoffmann unter der Serien-Nummer 812435, eingereicht am 23. 12. 1985, beschrieben ist, hergestellt. Das Copolymerpolyol wurde durch Bedecken des Polyols A mit 0,161 Mol IEM pro Molekül Polyol und Copolymerisieren des bedeckten Polyols mit einem kleinen Teil Styrol und Acrylonitril zur Bildung einer Stabilisierungsverbindung, die im zusätzlichen Polyol löslich war, hergestellt. Eine Lösung des bedeckten Polyols in einer

zusätzliche Menge Polyol A wurde dann als Grundpolyol benutzt, in das zusätzliches Styrol und Acetonitril in einem 70:30-Gewichtsverhältnis unter Bildung eines Copolymerpolyols mit 35% Feststoffen polymerisiert wurde. Bei der Herstellung des Schaums wurde das Copolymerpolyol und die Flüssigkristalldispersion in solchen Verhältnissen gemischt, daß die Mischung einen Gesamtgehalt von dispergierten SAN-Teilchen von 10 Gew.-% hatte und 3,5 Gew.-% des Flüssigkristallpolymers enthielt. Die Eigenschaften dieses Schaums sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt.

Zum Vergleich wurde ein geformter Schaum auf ähnliche Art hergestellt, mit der Ausnahme, daß das einzige verwendete Polyol das Copolymerpolyol, das bezüglich der Probe Nr. 4 beschrieben ist, verdünnt mit Polyol A auf 10 Gew.-% Feststoffe verwendet wurde. Die Eigenschaften dieses Schaums (bezeichnet als Vergleichsprobe B) sind in der folgenden Tabelle 2 beschrieben.

Tabelle 2

Eigenschaft	Beispiel und Vergleichslauf	
	B	4
% LCP	0	3,5
% CPP Feststoffe	10	10
Dichte, lb/ft ³ (kg/m ³)	1,91 (3,06)	2,01 (3,22)
Bruchfestigkeit psi (MPa)	20,3 (0,14)	24,3 (0,17)
Dehnung, %	102	107
Zugfestigkeit, pli (knM)	185 (0,32)	1,93 (0,34)
Elastizität %	55	52
% Verdichtungsverformung		
C ₁	6,6	7,5
C _d	12,8	14,7
ILD		
25 %	23	25
65 %	60	71
ret 25 %	19	20
Verdichtungssteife	2,61	2,84
Luftfluß, ft ³ /min (m ³ /s)	5,6 (0,0026)	4,2 (0,0020)

Verbesserte Verdichtungssteife, Bruchfestigkeit, Dehnung, ILD und Elastizität werden bei Zugabe eines flüssigkristallinen Polymers beobachtet.

Beispiel 5 und Vergleichsläufe C und D

Die Probe von geformtem Schaum Nr. 5 wurde in gleicher Weise wie die Probe Nr. 4 hergestellt, mit der Ausnahme, daß sie nur 2,6 Gew.-% gelöstes flüssigkristallines Polymer enthält. Ihre Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle 3 dargestellt. Als eine weitere Kontrolle der günstigen Effekte der Benutzung der Flüssigkristalldispersion wurde ein Parallelexperiment durchgeführt, bei dem das flüssigkristalline Polymer durch ein anderes, nichtmesogenes, lösliches Zusatzpolymer ersetzt wurde. Als solches Polymer wurde ein vorgeformter Stabilisator, wie bei der Herstellung des Copolymerpolyols im Beispiel 2 beschrieben, verwendet, mit der Ausnahme, daß der Bedeckungsgrad nur 0,06 Mole/Mol betrug. Dieser geformte Stabilisator war in einer Menge von 2,6 Gew.-% vorhanden. Die Eigenschaften dieses geformten Schaums (bezeichnet Vergleichsbeispiel C) werden in der folgenden Tabelle 3 dargestellt.

Zum Vergleich werden die Eigenschaften des Vergleichschaums D, hergestellt aus einem Copolymerpolyol, das 10 Gew.-% Feststoffe enthält und durch Polymerisierung von Styrol und Acetonitril in Polyol A in Gegenwart eines vorgeformten Stabilisators, der zur Herstellung der Vergleichsprobe C benutzt wurde, hergestellt wurde, in Tabelle 3 dargestellt.

Die Daten der Tabelle 3 zeigen, daß erfindungsgemäß hervorragender Schaum, der im besonderen verbesserte Verdichtungssteife, Bruchfestigkeit und ILD aufweist, hergestellt wird. Die Verwendung des löslichen, nichtmesogenen Polymers verleiht keine ILD- und Verdichtungssteife-Verbesserungen.

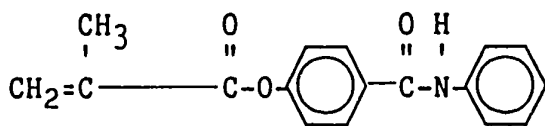
Tabelle 3

Eigenschaft	Beispiel und Vergleichslauf		
	C	D	5
% LCP	0	0	2,6
% CPP Feststoffe	0	10	0
Dichte, lb/ft ³ (kg/m ³)	1,91 (3,06)	1,98 (3,17)	2,08 (3,33)
Bruchfestigkeit psi (MPa)	20,9 (0,14)	19,5 (0,13)	25,1 (0,173)
Dehnung, %	98	91	96
Zugfestigkeit, pli (knM)	2,12 (0,37)	1,95 (0,33)	1,40 (0,25)
Elastizität %	52	53	52
% Verdichtungsverformung			
C ₁	5,9	5,0	6,0
C _d	11,6	9,7	11,8
ILD			
25 %	26	25	25
65 %	64	64	71
ret 25 %	20	20	20
Verdichtungssteife	2,46	2,56	2,84
Luftfluß, ft ³ /min (m ³ /s)	4,8 (0,0022)	5,2 (0,0024)	2,2 (0,0010)

Beispiel 6 und Vergleichslauf E

A. Herstellung der Flüssigkristalldispersion

In ein geeignetes Reaktionsgefäß werden 55 Teile Polyol A, 119 Teile des IEM bedeckten Polyols, beschrieben in Beispiel 1-B und 12,8 Teile eines flüssigkristallinen Monomers der Struktur,



das getrennt durch Reaktion von Methacryloylchlorid mit dem Reaktionsprodukt von Phenylisocyanat und para-Hydroxybenzoesäure hergestellt wurde, eingebracht. Diese Mischung wurde auf 140°C erhitzt und dazu bei dieser Temperatur über eine Zeitspanne von einer Stunde eine Mischung von 119 Teilen des IEM-bedeckten Polyols und 0,65g Azobis(isobutyronitril) zugegeben. Nach vollständiger Zugabe der Initiatorlösung wurde die Reaktionsmischung für weitere 4 Stunden auf 140°C erhitzt. Das entstehende Produkt war eine Lösung eines Polymers des flüssigkristallinen Monomers in Polyol A.

6 Teile dieser Lösung wurden in ein Reaktionsgefäß gemeinsam mit 14,91 Teilen des flüssigkristallinen Monomers und 108 Teilen Polyol A eingebracht.

Diese Mischung wurde auf eine Temperatur von 140°C erhitzt, bei der das feste Monomer schmolz. Dann wurden 23 Teile Polyol A, enthaltend 0,6 Teile Azobis (isobutyronitril) und 2,8 Teile einer Lösung des flüssigkristallinen Polymers in Polyol A während einer Zeitspanne von 30 Minuten bei 140°C zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung nochmals 30 Minuten erhitzt und abgekühlt. Das entstehende Produkt war eine Dispersion von Teilchen eines flüssigkristallinen Polymers in Polyol A.

B. Herstellung des Polyurethanschaums

Ein geformter Schaum mit hoher Elastizität (Probe Nr. 6) wurde unter Benutzung des Ansatzes, der im Beispiel 1-C beschrieben ist, hergestellt, mit der Ausnahme, daß die flüssigkristalline Dispersion durch eine Mischung von Polyol A, der flüssigkristallinen Dispersion von Beispiel 5-A und einem Copolymerpolyol, wie für das Beispiel Nr. 4 beschrieben, mit der Ausnahme, daß das Styrolacrylonitril-Verhältnis 80:20 war, ersetzt wurde. Die Verhältnisse dieser Komponenten waren so, daß die Mischung 10Gew.-% SAN-Teilchen und 2,6Gew.-% flüssigkristalline Polymerteilchen enthielt.

Zum Vergleich wurde ein geformter Schaum (Vergleichsprobe E) unter Benutzung desselben Ansatzes hergestellt, mit der Ausnahme, daß die flüssigkristalline Dispersion des Beispiels 1-C durch das Copolymerpolyol mit 10Gew.-% Feststoffen, beschrieben für die Vergleichsprobe B, ersetzt wurde. Die Eigenschaften der Probe Nr. 6 und der Vergleichsprobe E sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Eigenschaft	Beispiel und Vergleichslauf		
	B	4	
% LCP	0	2,6	
% CPP Feststoffe	10	10	
Dichte, lb/ft ³ (kg/m ³)	1,87 (2,99)	2,09 (3,35)	
Bruchfestigkeit psi (MPa)	22,8 (0,16)	21,3 (0,15)	
Dehnung %	107	139	
Zugfestigkeit, pli (knM)	1,81 (0,32)	2,42 (0,42)	
Elastizität %	55	47	
% Verdichtungsverformung	13,1	20,9	
ILD	C _d	25 %	21
		65 %	64
ret	C _d	25 %	18
Verdichtungssteife	2,41	3,05	
Luftfluß, ft ³ /min (m ³ /s)	4,8 (0,0022)	5,7 (0,0027)	

Wie aus den Daten der Tabelle 4 ersichtlich ist, wurden wesentliche Steigerungen der Verdichtungssteife und 65% ILD bei Anwesenheit einer kleinen Menge von Flüssigkristallpolymer in dem Schaumansatz erhalten.

Beispiel 7

In ein geeignetes Reaktionsgefäß wurden 789 Teile einer Mischung von 10% Hydroxypropylcellulose (HPC, molare Substitution 3,0, Molekulargewicht 60,000) und 90% eines Addukts von Glycerin und 5,7 Mol Ethylenoxid eingebracht. Es ist bekannt, daß HPC einen thermotropen flüssigkristallinen Zustand zwischen 160 und 205°C aufweist. Zu dieser Mischung wurden 31,6 Teile einer 45%igen wäßrigen Lösung von Kaliumhydroxid zugegeben und das Wasser abgeschmolzen. Die Mischung wurde auf 120°C erhitzt und eine Mischung von 807 Teilen Ethylenoxid und 5404 Teilen Propyler oxid wurde mit einer Rate von 10g/min in das Reaktionsgefäß zugegeben. Nach der Zugabe der Oxide wurde die Reaktionsmischung 4 Stunden lang bei 120°C aufgeschlossen. Das entstehende flüssigkristalline Polyol wurde mit Magnesiumsilikat behandelt und filtriert. Es war eine klare Lösung mit einem Äquivalentgewicht von 1049. Ein flexibler Polyurethanschaum wurde durch Mischen von 100 Teilen dieses flüssigkristallinen Polyols, 1,5 Teilen eines oberflächenaktiven Mittels auf Silicon-Basis, 0,2 Teilen eines Organometallkatalysators, 0,15 Teilen einer 33%igen Triethylendiaminlösung und Toluoldiamin mit einem Index von 105 hergestellt und die Mischung in ein Gefäß gegossen, wo sie aufgehen konnte. Nach komplettem Aufgehen wurde der Schaum bei 120°C 30 Minuten gehärtet. Ein Schaum mit guter Qualität wurde erhalten.