

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80100158.7

⑸ Int. Cl.³: **C 08 G 18/10, C 08 G 18/72,**
C 08 G 18/78, C 08 G 18/79

⑱ Anmeldetag: 14.01.80

⑳ Priorität: 23.01.79 DE 2902469

⑴ Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

⑶ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.08.80
Patentblatt 80/16

⑵ Erfinder: **Grögler, Gerhard, Dr., Von Diergardstrasse 48, D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Ganster, Otto, Dr., Berliner Strasse 64a, D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Recker, Klaus, Dr., Wolfskaul 6, D-5000 Koeln 80 (DE)**

⑳ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

⑸ **Suspensionen von Isocyanatoharnstoffen in Isocyanat-Präpolymeren, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung sowie Ihre Verwendung bei der Herstellung von hochmolekularen Polyurethankunststoffen.**

⑹ Die vorliegende Erfindung betrifft bei Raumtemperatur flüssige oder pastenförmige oder durch Erwärmen auf maximal 80° C verflüssigbare Suspensionen von Isocyanatoharnstoffen auf Basis aromatischer Diisocyanate in Isocyanat-Präpolymeren auf Basis organischer Diisocyanate und organischer Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 8000; ein Verfahren zur Herstellung dieser Suspensionen, bei welchem man aromatische Diisocyanate mit Isocyanat-Präpolymeren der genannten Art vermischt und anschließend das Gemisch mit 0,4 bis 0,8 Mol Wasser pro Mol des aromatischen Diisocyanats oder einer entsprechenden Menge einer wasserabspaltenden Verbindung zur Reaktion bringt; sowie die Verwendung der Suspensionen als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

EP 0 013 923 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich Wr-by-Kü
Patente, Marken und Lizenzen

Suspensionen von Isocyanatoharnstoffen in Isocyanat-
präpolymeren, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, so-
wie ihre Verwendung bei der Herstellung von hochmole-
kularen Polyurethankunststoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Suspensionen
von Isocyanato-Harnstoffen in Isocyanatpräpolymeren, ein
Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von Ge-
mischen aus aromatischen Diisocyanaten mit Isocyanat-
5 gruppen unterschiedlicher Reaktivität und Präpolymeren
mit endständigen Isocyanatgruppen mit Wasser, sowie die
Verwendung der Suspensionen als Aufbaukomponente bei
der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

Es ist seit langem bekannt, daß die Reaktion von Wasser
10 mit Monoisocyanaten zu substituierten Harnstoffen und
mit Polyisocyanaten zu hochmolekularen Polyharnstoffen
führt. Isocyanatgruppen enthaltende harzartige Poly-
harnstoffe kann man gemäß US-PS 2 597 025 dann erhalten,

wenn in geeigneten Lösungsmitteln pro Mol aromatischem Diisocyanat 0,3 - 0,6 Mol H_2O verwendet werden. Darüber hinaus ist bekannt geworden, daß aromatische Diisocyanate mit H_2O auch selektiv zu niedermolekularen Diisocyanatoharnstoffen umgesetzt werden können. So erhält man gemäß US-PS 2 757 184, US-PS 2 757 185 und US-PS 3 906 019 aus 2,4-Diisocyanatotoluol mit H_2O unter geeigneten Reaktionsbedingungen den entsprechenden Bis-(3-isocyanatotolyl)-harnstoff.

10 Auch die analoge Reaktion von 2,6-Diisocyanatotoluol zu dem 1,3-Bis-(3-isocyanatotolyl)-harnstoff ist bekannt (US-PS 3 906 019, US-PS 2 902 474).

Alle diese Verfahren werden in Lösungsmittel durchgeführt. In diesen Lösungsmitteln müssen die Diisocyanate gut und das zugesetzte H_2O zumindest teilweise löslich sein. Es darf keine polymerisierende Wirkung auf das Isocyanat ausüben und muß frei von gegenüber NCO-Gruppen reagierenden funktionellen Gruppen sein. Die Isocyanatharnstoffe fallen als schwer lösliche Verbindungen aus und werden durch Filtration isoliert. Für eine weitere Verarbeitung dieser Isocyanatharnstoffe für Polyurethan-Reaktionen ist es nötig, die durch Filtrieren gewonnenen und im Vakuum von den Lösungsmittel befreiten Isocyanatharnstoffe durch entsprechende Mahlvorgänge in feinverteilte Form zu bringen. Infolge des hohen Schmelzpunktes und der Schwerlöslichkeit dieser Isocyanatharnstoffe werden sonst bei der weiteren Umsetzung oftmals inhomogene Produkte erhalten.

Isocyanatoharnstoffe, insbesondere niedermolekulare Bis-isocyanatoharnstoffe stellen besonders wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen dar, da sie bei ihrer Verwendung eingebauten Harnstoffgruppierungen den Kunststoffen sehr gute mechanische Eigenschaften verleihen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Bis-isocyanatoharnstoffe in einem einfach durchzuführenden Verfahren in einer solchen Form zur Verfügung zu stellen, die eine einfache Weiterverarbeitung zu hochmolekularen Polyurethanen gestattet.

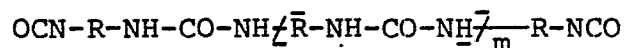
Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß man aromatische Diisocyanate mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität mit endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren vermischt und anschließend selektiv mit Wasser zum Bis-isocyanatoharnstoff umsetzt, der dann in Form einer leicht zu verarbeitenden Suspension in dem Präpolymeren anfällt. Es kann als überraschend angesehen werden, daß eine derartige selektive Reaktionsführung möglich ist, da Isocyanatgruppen aufweisende Voraddukte auch bei tiefer Temperatur bekanntlich mit Wasser vollständig unter Kohlendioxidentwicklung zu hochmolekularen Kunststoffen abreagieren. Es mußte daher erwartet werden, daß eine selektive Überführung der aromatischen Diisocyanate in die entsprechenden Bis-isocyanatoharnstoffe in Gegenwart der Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren nicht möglich sein würde. Überraschenderweise findet jedoch bei der Durch-



führung des nachstehend näher beschriebenen erfindungs-
gemäßen Verfahrens eine Kettenverlängerung des Präpoly-
meren praktisch nicht statt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind bei Raum-
temperatur flüssige oder pastenförmige oder durch Er-
wärmen auf maximal 80°C verflüssigbare Suspensionen
von

a) Isocyanatoharnstoffen der Formel

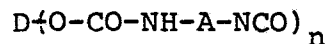


10 in welcher

R für einen zweiwertigen aromatischen Rest steht,
wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus
einem aromatischen Diisocyanat erhalten wird und

m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht, in

15 b) Isocyanat-Präpolymeren der Formel



in welcher

A für einen Rest steht wie er durch Entfernung der
Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat
erhalten wird,

20

D für einen Rest steht wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einer n-funktionellen Polyhydroxyverbindung des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 8 000 enthalten wird und

5 n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Suspensionen welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man aromatische Diisocyanate der Formel

10 $R(NCO)_2$

mit Isocyanatpräpolymeren der Formel

$D(O-CO-NH-A-NCO)_n$

15 vermischt und anschließend das Gemisch mit 0,4 bis 0,8 Mol Wasser pro Mol des aromatischen Diisocyanats oder einer entsprechenden Menge einer wasserabspaltenden Verbindung zur Reaktion bringt, wobei A, D, R und n die obengenannte Bedeutung haben.

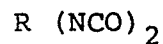
20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Suspensionen als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.

Die in obengenannten Formeln aufgeführten Variablen haben auch nachstehend die obengenannte Bedeutung. Vorzugsweise stehen

- 5 A für einen gegebenenfalls Alkyl-substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit insgesamt 6 bis 15 Kohlenstoffatomen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 Kohlenstoffatomen (Xylylenrest),
- 10
- D für einen Ester- oder Äthergruppen aufweisenden Rest, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Polyester- oder Polyätherdiol des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 8 000, insbesondere
- 15 1 000 bis 3 000 erhalten wird,
- R für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem aromatischen Diisocyanat des Molekulargewichtsbereichs 174 - 400 mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität erhalten wird, insbesondere einen
- 20 2,4-Toluyrest,
- m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
- n für 2.

Unter aromatischen Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vor allem der strikten Bedeutung dieser Definition entsprechende Diisocyanate, jedoch
5 auch Gemische derartiger Diisocyanate mit bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch an aromatischen Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen gleicher Reaktivität zu verstehen.

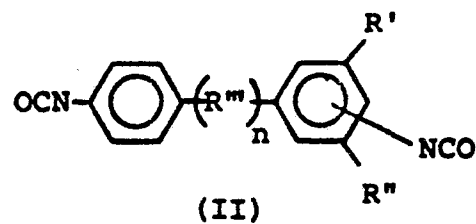
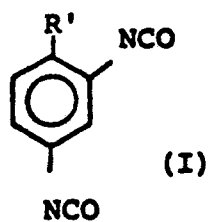
Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Diisocyanate
10



sind demzufolge beispielsweise solche, welche neben einer freien, d.h. sterisch ungehinderten aromatisch gebundenen Isocyanatgruppe eine weitere aromatisch
15 gebundene Isocyanatgruppe aufweisen, welche durch mindestens einen Substituenten in o-Stellung sterisch gehindert ist. Derartige Substituenten, die zu einer sterischen Hinderung der Isocyanatgruppe führen können, sind insbesondere C₁-C₈-Alkyl-, C₆-C₁₀-Aryl-, C₁-C₈-
20 Alkoxy-, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl-, Chlor-, Brom- oder Cyano-Gruppen. Desweiteren ist eine sterische Hinderung der aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen dann gegeben, wenn das Grundgerüst des Diisocyanats ein gegebenfalls über Brückenglieder wie Alkylen-, Äther-,
25 Sulfoxid- oder Sulfongruppen verknüpftes System mehrerer aromatischer Ringe darstellt und die (sterisch ge-

hinderte) Isocyanatgruppe in ortho-Stellung zu dem
2 aromatische Ringe verknüpfenden Brückenglied an-
geordnet ist.

5 Besonders bevorzugte aromatische Diisocyanate sind
beispielsweise solche der Formeln (I) und (II).



wobei

R' und R'' für gleiche oder verschiedene Reste stehen und
eine die sterische Hinderung der Isocyanatgruppe
10 bewirkende Gruppe der oben beispielhaft ge-
nannten Art darstellen, wobei bei den Pro-
dukten der Formel (II) einer der Reste R'
bzw. R'' auch für Wasserstoff stehen kann, bzw.
wobei in der Formel (II) auch beide R' und R''
15 für Wasserstoff stehen können, falls die Iso-
cyanatgruppe ortho-ständig zur Brücke R''' bzw.
im Falle von n = 0 ortho-ständig zum linken
aromatischen Rest angeordnet ist;

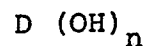
R''' für eine die aromatischen Ringe verknüpfende
20 Brücke der oben beispielhaft genannten Art und

n für 0 oder 1 steht.

Es ist auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren Gemische aromatischer Diisocyanate einzusetzen, in welchen aromatische Diisocyanate mit Isocyanatgruppen gleicher Reaktivität wie beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan oder 2,6-Diisocyanatotoluol vor-
5 liegen, falls der Anteil derartiger Diisocyanate mit Isocyanatgruppen gleicher Reaktivität eine obere Grenze von 50, vorzugsweise von 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgemisch nicht übersteigt.

10 Zu den besonders bevorzugten, für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Diisocyanaten gehören z.B. 2,4-Diisocyanatotoluol, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu 50 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch an 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, gegebenenfalls
15 im Gemisch mit bis zu 50 Gew.-% bezogen auf Gesamtgemisch an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Weiterhin geeignet sind z.B. 2,4'-Diisocyanatodiphenylpropan, 2,4'-Diisocyanatodiphenyläther, 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfon, 2,4'-Diisocyanatodiphenylsulfodioxid, 3-Methyl-
20 4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Äthyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Isopropyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,5-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,5-Diäthyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan oder 3,5-Diisopropyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan,
25 3-Carboxymethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3-Carboxyäthyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan.

Zur Herstellung der Isocyanat-Präpolymeren geeignete Polyole der Formel



5 sind 2 bis 4, vorzugsweise 2 Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate oder Polyesteramide des Molekulargewichts-
bereichs 500 bis 8 000, vorzugsweise 1 000 bis 3 000, wie sie für die Herstellung von homogenen oder geschäumten Polyurethanen an sich bekannt sind. Vorzugsweise ge-
10 langen die entsprechenden Polyester- bzw. Polyätherpolyole zum Einsatz.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätz-
15 lich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische
20 zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien
25 genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro-

phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäurebis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, zwei bis vier vorzugsweise zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole oder Amine, z.B. Äthylenglykol,

Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan,
4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanol-
amin oder Äthylendiamin hergestellt. Vielfach sind
solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu
5 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen
im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch
Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B.
durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in
Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patent-
10. schriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695,
deutsche Patentschrift 1 152 536), sind geeignet.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensa-
tionsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/
oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd,
15 Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je
nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Pro-
dukten um Polythiomischäther, Polythioätherester oder
Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie
20 Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-
diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd
herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Poly-
merisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungs-
gemäß geeignete Polyacetale herstellen.

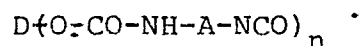
Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, 5 Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder mit Phosgen hergestellt werden können.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole wie Rizinusöl sind verwendbar. 10

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von 15 Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 20 bis 71 beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

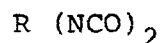
Aus den beispielhaft genannten Polyhydroxylverbindungen $D(OH)_n$ und Diisocyanaten $A(NCO)_2$ werden in an sich bekannter Weise die als Ausgangsmaterial beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Isocyanat-Präpolymeren der Formel



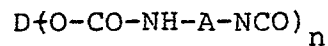
hergestellt. Hierbei werden im allgemeinen überschüssige Mengen der Diisocyanate mit den Polyolen zur Reaktion gebracht, worauf sich oftmals ein Abdestillieren des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses anschließt. Die Molverhältnisse der Reaktionspartner werden dabei so gewählt, daß eine Kettenverlängerungsreaktion nicht oder nur in untergeordnetem Umfang eintritt, d.h. es wird vorzugsweise mindestens in einem molaren NCO/OH-Verhältnis von 2:1 gearbeitet.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Präpolymeren sind entweder bei Raumtemperatur flüssig oder durch einfaches Erwärmen auf maximal 80°C verflüssigbar.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das aromatische Diisocyanat



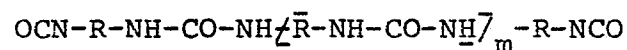
dem Präpolymeren der Formel



zugemischt, wobei die Menge des Diisocyanats so bemessen wird, daß, bezogen auf Gesamtgemisch, 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% des Diisocyanats im Gemisch vorliegen. Anschließend wird dem so erhaltenen Gemisch Wasser oder eine wasserabspaltende Verbindung zugesetzt, wobei pro Mol an aromatischem Diisocyanat $R(NCO)_2$ 0,4 bis 0,8, vorzugsweise 0,5 bis 0,6 Mol Wasser zum Einsatz gelangen. Anstelle von Wasser können wasserabspaltende Verbindungen wie z.B. Ameisensäure, tert.-Alkohole wie z.B. tert. Butanol, kristallwasserhaltige organische oder anorganische Verbindungen wie Pinakonhexahydrat, Chloralhydrat oder Natriumsulfat-decahydrat zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung erfolgt im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C, vorzugsweise bei 40 bis 60°C.

Je nach Viskosität der Ausgangsmaterialien, sowie in Abhängigkeit von der Konzentration an sich bildendem Harnstoffdiisocyanat werden bei Raumtemperatur flüssige, pastenförmige oder durch Erwärmen auf maximal 80°C verflüssigbare Suspensionen der Harnstoffdiisocyanate der Formel



erhalten, wobei m in Abhängigkeit vom gewählten Iso-
cyanat/Wasser-Molverhältnis einem Wert innerhalb des
obengenannten Bereichs entspricht. Bei NCO-Voraddukten
höherer Polarität und daher besserer Lösefähigkeit
5 für den sich in situ bildenden Polyisocyanatharnstoff
erfolgt die Ausbildung einer dispersen Phase zuweilen
erst nach längerem Stehen oder durch Animpfung. Eine
besondere Verfahrensweise besteht darin, daß man zur
Darstellung des höhermolekularen NCO-Voradduktes gleich
10 solche niedermolekularen Diisocyanate verwendet, die
verschieden reaktive NCO-Gruppen besitzen. Bei der
Herstellung dieser NCO-Voraddukte wird das NCO/OH
Verhältnis so eingestellt, daß nach Beendigung der
Polyol/Isocyanatreaktion noch ein entsprechender Über-
15 schuß an freiem aromatischem Diisocyanat vorliegt.

Die Reaktion des Wassers mit dem überschüssigen aro-
matischen Diisocyanat läuft im allgemeinen so voll-
ständig ab, daß die entstehenden Suspensionen nur noch
geringe Restmengen an freiem Diisocyanat enthalten.
20 Dies ist insbesondere bei Verwendung von Diisocyanaten
mit relativ hohem Dampfdruck (z.B. Diisocyanatotoluol)
von physiologischer Bedeutung. Man erhält insbesondere
bei einem molaren H_2O/NCO -Verhältnis (bezogen auf aro-
matisches Diisocyanat) von $1/4 - 1/2,6$ monomerenarme
25 Suspensionen mit freiem Isocyanatgehalt von kleiner
als 0,6 Gew.-%. Eine nennenswerte Vernetzung der höher-
molekularen NCO-Voraddukte durch Wasser tritt dabei
überraschenderweise nicht ein.

Grundsätzlich ist es auch möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren über 80°C schmelzende NCO-Präpolymere einzusetzen, hierbei empfiehlt sich dann insbesondere die Verwendung von wasserabspaltenden Verbindungen wie z.B. von Pinakonhexahydrat anstelle von Wasser, sowie die Mitverwendung von desaktivierenden aciden Verbindungen wie z.B. Phosphorsäure, Toluolsulfonsäure oder Benzylchlorid in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf Reaktionsgemisch, zur Verhinderung von Nebenreaktionen (Biuretbildung). Auch bei Verwendung von tert. Butanol als Wasserabspalter sind diese Verbindungen erforderlich, um die Spaltungstemperatur des zunächst entstehenden tert.-Butylurethans herabzusetzen.

Die literaturbekannten, Diisocyanat-Additionsreaktion beschleunigenden Verbindungen wie tert. Amine oder metallorganische Verbindungen werden bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen nicht mitverwendet, um die Bildung von hochmolekularen, keine Isocyanatgruppen aufweisenden, Polyharnstoffen zu verhindern.

Der Reaktionsverlauf kann durch Bestimmung des Gasvolumens (Kohlendioxid-Entwicklung) leicht verfolgt und kontrolliert werden. Die Diisocyanatoharnstoffe fallen nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze in fein verteilter Form aus, und man erhält vorwiegend sedimentstabile Suspensionen. Der Gesamt-NCO-Anteil dieser Suspensionen setzt sich zusammen aus dem NCO-Gehalt des höhermole-

kularen Voradduktes und dem NCO-Anteil des suspendierten Diisocyanatharnstoffes, er liegt im allgemeinen bei 5 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Suspensionen können die vorliegenden unterschiedlichen Isocyanatgruppen je nach Arbeitsbedingungen selektiv zur Reaktion gebracht werden. So erfolgt bei der Glykol-, Amin- oder Wasserverletzung zunächst ein rascher Aufbau einer hochviskosen oder festen PU-Matrix infolge Vernetzung des homogenen vorliegenden NCO-Voradduktes. Vielfach verzögert erfolgt anschließend der Umsatz des in heterogener Phase vorliegenden Polyisocyanatharnstoffes mit dem Kettenverlängerer. Die Zeitfolge dieser beiden Vernetzungsschritte kann durch das Maß der Schwerlöslichkeit und den Schmelzpunkt des Polyisocyanatharnstoffes, durch die Polarität bzw. des Lösungsvermögens des NCO-Adduktes sowie durch die Vernetzungstemperatur gesteuert werden. Auf Wunsch kann dieser zweite Reaktionsschritt auch auf einen beliebigen Zeitpunkt verschoben werden. Die Endvernetzung des noch nicht ausreagierenden Systems kann dann gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur unter Formgebung an einen beliebigen Ort durchgeführt werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Suspensionen besteht darin, daß man auch bei der Vernetzung mit einem Diol oder gegebenenfalls Triol Formkörper erhält, die bereits einen entsprechenden Anteil an stabilen Harn-

stoffgruppen enthalten, die bekanntlich zu einer Verbesserung der mechanischen Werte und des Wärmestandes der PU-Systeme beitragen. Hierbei wird durch den verzögerten zweiten Reaktionsschritt die Reaktivität und somit die Gießzeit (Topfzeit) der Ansätze günstig beeinflusst, da nicht der gesamte NCO-Anteil mit dem Polyol (bzw. Diamin) auf einmal abreagiert.

Weiterhin sind auch die erfindungsgemäßen Suspensionen auf Basis von aromatischen Diisocyanaten mit relativ hohem Dampfdruck, wie z.B. Diisocyanatotoluol, infolge ihres geringen Monomerenanteiles als physiologisch unbedenklich zu betrachten. Je nach Menge des Polyisocyanatharnstoffes im NCO-Voraddukt erhält man nach der Vernetzung mit Glykolen, Wasser oder Aminen verschiedene Härteeinstellungen.

Zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Polyisocyanatoharnstoff-Suspensionen kommen als Kettenverlängerungsmittel neben Wasser insbesondere Glykole mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 500 in Frage. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butandiol-(1,4) und -(2,3), Petandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butendiol, Butindiol, Monochlorhydrin, Glycerin-monoalkyl- oder -monoaryl-äther, Xylylenglykole, das Diels-Alder-Anlagerungsprodukt von Butendiol an Anthracen, Chinit, Hexahydrobrenzcatechin,

4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydro-
chinon, Hydrochinon-bis-hydroxyäthyläther, Diäthylen-
glykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, höhere
Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 500,
5 Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole mit einem
Molekulargewicht bis 500, Dibutylenglykol, höhere Poly-
butylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 500 und
N-Methyldiäthanolamin. Besonders geeignet sind 1,4-
und 2,3-Butandiol, cyclische Glykole wie Hexahydrobrenz-
10 catechin und Hydrochinon-bis-hydroxyäthyläther und Thio-
diglykol.

Bei der Verwendung von Wasser als Kettenverlängerungs-
mittel erhält man geschäumte zellige Formteile. Um die
Bildung eines Schaumstoffes zu vermeiden, kann das ge-
15 schäumte Produkt in an sich bekannter Weise unter
Druck und Formgebung verpreßt werden.

Für die Aminvernetzung seien als Beispiele für aromatische
Diamine Bisanthranilsäureester gemäß den DE-OSen 2 040 644
und 2 160 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoessäureester ge-
20 mäß DE-OS 2 026 900, die in den DE-OSen 1 803 635,
2 040 650 und 2 160 589 beschriebenen estergruppen-
haltigen Diamine, sowie 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-di-
phenylmethan, 3,3'-Dithioäther-4,4'-diaminodiphenyl-
methan, Phenylendiamine, Toluyldiamine, 3,5-Diäthyl-
25 2,4-diaminotoluol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,4'-
oder 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid genannt.

Gegebenenfalls können in jeder Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung auch an sich bekannte Weichmacher, Farb- und Füllstoffe zugegeben werden. Geeignete Weichmacher sind
5 beispielsweise Phthalsäureester und organische Sulfonamide. Besonders günstig sind häufig Schwefel enthaltende Weichmacher wie z.B. Methylen-bis-thioglykolsäurebutyloster. Wie bei Naturkautschuk bewirken
10 manche Füllstoffe eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Elastomeren. Dies trifft z.B. auf Titan-
dioxid, Siliciumdioxid, Bentonit, Calciumsilicat und Ruß zu. Diese Füllstoffe können z.B. direkt in die
15 höhermolekulare Polyhydroxylverbindung oder auch in das NCO-Präpolymer eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Elastomeren weisen ein hervorragendes mechanisches Eigenschaftsbild und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln und Ölen auf. Diese Eigen-
20 schaften eröffnen den erfindungsgemäß hergestellten Elastomeren ein breites Einsatzgebiet, beispielsweise als Walzenbeläge, elastische Bauteile für Maschinen, Dichtungen, Puffer, Faltenbälge, Beläge für Kugelmühlen, Schuhsohlen, Zahnräder und Fahrzeugreifen.

25 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprocente zu verstehen.

Beispiel 1

Zu 2348 g (1 Mol) eines NCO-Präpolymeren, das aus 2000 g eines linearen Polypropylenglykoläthens vom Mol-Gewicht 2000 (OH-Zahl = 56) und 348 g (2,0 Mol) 2,4-Diisocyanatoluol hergestellt wurde und einen NCO-Gehalt von 3,5 % aufweist, werden 174 g (1,0 Mol) 2,4-Diisocyanatoluol zugemischt. Zu dieser Mischung werden bei einer Temperatur von 50-60°C innerhalb 1/2 Stunde 9 g (0,5 Mol) Wasser zugesetzt und der Reaktionsansatz nach 5-6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung (11 l) erhält man eine Polyisocyanat-harnstoff-Suspension mit dem Gesamt-NCO-Gehalt von 4,9 % und einer Viskosität von 10 500 mPa.s/25°C.

Beispiel 1b

Werden obigen NCO-Präpolymeren 348 g (2,0 Mol) 2,4-Diisocyanatoluol zugesetzt und die Mischung bei 60°C mit 18 g (1,0 Mol) Wasser umgesetzt, so erhält man nach 8-10 Stunden eine Polyisocyanat-harnstoff-Suspension mit einem Gesamt-NCO-Gehalt von 6,0 % und einer Viskosität von 18 000 mPa.s/25°C. Es werden 23 l CO₂ entwickelt. Der aus dieser Suspension durch Ausfällen mit Äther isolierte Polyisocyanatharnstoff zeigt einen NCO-Gehalt von 16,5 %.

Beispiel 2

Zu einer Mischung aus 1 000 g des im Beispiel 1 genannten

NCO-Präpolymeren vom NCO-Gehalt 3,5% und

- a) 174 g (1,0 Mol) = 2,4-Diisocyanatotoluol
- b) 174 g (1,0 Mol) = Diisocyanatotoluol (2,4- und 2,6-
Isomeres im Verhältnis 80 = 20)
- 5 c) 174 g (1,0 Mol) = Diisocyanatotoluol (2,4- und 2,6-
Isomeres im Verhältnis 65 = 35)

werden jeweils 9 g (0,5 Mol) Wasser zugesetzt und die
Reaktionsansätze bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung
bei 50-60° gehalten. Alle drei Polyisocyanatharnstoff-
10 Suspensionen haben nach dieser Zeit einen Gesamt-NCO-
Gehalt von 6,1 - 6,2 %. (ber. 6,2 %). Aus der Höhe der
Viskosität geht jedoch deutlich hervor, daß mit zu-
nehmendem Anteil von 2,6-Diisocyanatotoluol die selektive
Reaktion von Wasser erheblich gestört wird. Eine an-
15 teilmäßige Mitvernetzung des höhermolekularen NCO-Prä-
polymeren ist insbesondere im Falle c) nicht auszu-
schließen.

20	Viskosität der	a) = 15 000 mPa.s/25°C
	Polyisocyanatoharnstoff-	b) = 18 000 mPa.s/25°C
	Suspension	c) = 80 000 mPa.s/25°C

Beispiel 3

Aus 2000 g eines linearen Polypropylenglykoläthers vom Molgewicht 2000 (OH-Zahl 56) und 522 g (3,0 Mol) 2,4-Diisocyanatotoluol wird in an sich bekannter Weise ein

5 NCO-Präpolymer mit überschüssigem aromatischem Diisocyanat hergestellt. Der NCO-Gehalt beträgt 6,6 % (NCO berech. 6,7 %). Zu 2000 g dieses NCO-Präpolymeren wird bei 50-60°C in zunehmender Menge Wasser zugesetzt und nach Beendigung der CO₂-Entwicklung (ca. 6 Stunden)

10 der NCO-Gehalt und der freie 2,4-Diisocyanatotoluol-Anteil gemessen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, fallen nach Zugabe von ca. 80 % der für das freie niedermolekulare Diisocyanat berechneten Menge Wasser (7,0 g) die Polyisocyanatoharnstoffe aus und man erhält bei der

15 weiteren Erhöhung des Wasserzusatzes Polyisocyanatharnstoff-Suspensionen mit nur noch sehr geringen Monomeranteilen.

Wasser (g)	CO ₂ (l)	NCO(gesamt)	freies Diisocyanat	Phase
4,3	5,0	4,6	2,0	homogen
5,0	5,3	4,0	1,5	homogen
5,7	5,8	4,0	0,75	↓
6,2		3,95	0,55	zunehmend
6,7	6,8	3,9	0,5	disperse
7,0	7,4	3,8	0,4	Phase

Beispiel 4

Einem NCO-Prepolymeren, das aus 1000 g eines linearen Polypropylenglykoläthers vom Mol-Gewicht 2000 (OH-Zahl 56) und 258 g 2,4-Diisocyanatotoluol hergestellt wurde, und einem NCO-Gehalt von 9,8 % aufweist, werden 9,5 g Pinakonhexahydrat auf einmal zugesetzt (entsprechend 0,54 Mol H₂O pro Mol freiem TDI). Man erhält nach 5-6 Stunden bei 60-70°C eine Polyisocyanatharnstoff-Suspension vom Gesamt-NCO-Gehalt = 5,5 % und einer Viskosität von 14 500 mPa.s/25°C. Es wurde 11 l CO₂ entwickelt.

10 Beispiel 5

Einem NCO-Präpolymeren, das aus 1000 g eines linearen Polypropylenglykoläthers vom Molgewicht 2000 und 168 g 1,6-Diisocyanatohexan hergestellt wurde und einen NCO-Gehalt von 3,5 % aufweist, werden die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol und Wasser zugesetzt. Man erhält Polyisocyanatharnstoff-Suspensionen mit den angeführten Eigenschaften.

	A	B	C
2,4-Diisocyanatotoluol	348 g (2,0 Mol)	261 g (1,5 Mol)	174 g (1,0 Mol)
Wasser	18 g (1,0 Mol)	13,5 g (0,75 Mol)	9 g (0,5 Mol)
Temperatur	60°	60°	60°
CO ₂ -Menge (l)	20	16	11
Gesamt NCO (%)	8,7	7,5	6,5
NCO des isolierten Polyisocyanatharnstoffes (%)	19,5	13,5	11,8
Viskosität mPa.s/20°C	Paste, streichfähig	ca. 45000	10000

Beispiel 6

1000 g des im Beispiel 5 genannten NCO-Präpolymeren werden mit 126 g (0,5 Mol) 2,4'-Diisocyanatodiphenyläther vermischt und anschließend werden 4,5g Wasser zugesetzt. Nach 3 Std. bei 60° werden 5,5 l CO₂ entwickelt und man erhält eine Polyisocyanatharnstoff-Suspension von mit einem NCO-Gehalt von 5,3 %.

Beispiel 7

Einem NCO-Präpolymeren, das aus 2000 g eines linearen Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol (Molgewicht 2000, OH-Zahl = 56) und 696 g (4,0 Mol) 2,4-Diisocyanatotoluol erhalten wurde (NCO = 9,4 %), werden innerhalb von 1/2 Std. bei 60° 18,0 g (1,0 Mol) Wasser zugetropft. Nach ca. 5 Std. haben sich 19 l CO₂ entwickelt und die Polyisocyanatharnstoff-Suspension besitzt einen NCO-Gehalt von 6,1 %.

Beispiel 8

In einer Versuchsreihe wurden einem NCO-Präpolymeren aus dem im Beispiel 7 genannten Polyester und 2,4-Diisocyanatotoluol (NCO = 3,8 %) zusätzlich verschiedene Mengen 2,4-Diisocyanatotoluol zugemischt. Die anschließende Reaktion mit Wasser führt in den in folgender Tabelle angegebenen Polyisocyanatharnstoff-Suspensionen, die in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem aromatischen Diamin versetzt wurden (Beispiel 12)

	A	B	C	D
NCO-Prepolymer	950	900	850	800
NCO = 3,8 % (G)				
2,4-Diisocyanat- toluol (g)	50	100	150	200
Wasser (g)	2,8	5,6	8,4	11,2
Polyisocyanat- harnstoff-Suspen- sion (NCO-Gehalt)	4,9	6,0	7,1	8,15

Beispiel 9

1000 g des im Beispiel 5 genannten NCO-Prepolymeren werden mit 374 g eines Gemisches aus 60 % 2,4'- und 40 % 4,4'-
5 Diisocyanatodiphenylmethan verrührt. Bei 60° werden innerhalb 3/4 Std. 13,5 g Wasser zugetropft und der Reaktionsansatz wird nach 4 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Entwicklung von 18 l CO₂ erhält man die Polyisocyanat-
10 harnstoff-Suspension in Form einer noch streichfähigen Paste. Der NCO-Gehalt beträgt 6,8 %.

Beispiel 10

870 g (5,0 Mol) 2,4-Diisocyanatotoluol werden mit 3000 g eines verzweigten Polypropylenglykoläthers vom Molgewicht 3000 (Startmolekül = Trimethylolpropan, OH-Zahl = 56) ver-
15 mischt und bei 80°C bis zu einem NCO-Gehalt von 7,5 % er-

hitzt. Danach werden bei 60° 18 g Wasser innerhalb 1/2 Std. zuge tropft. Nach ca. 6 Std. werden 20 l CO₂ entwickelt und man erhält die Polyisocyanatharnstoff-Suspension mit einem NCO-Gehalt von 4,8 % und einer Viskosität von 15 000 mPa.s/25°C.

Beispiel 11

100 Gewichtsteile der im Beispiel 1b hergestellten Polyisocyanat-harnstoff-Suspension mit einem NCO-Gehalt von 6,0 % werden bei 60-80° im Vakuum entgast und mit 17,3 g 3,5-Diäthyl-2,4-diaminotoluol innerhalb von 30 Sek. ver-
 10 rührt. Je die Hälfte des Reaktionsansatzes wird dann in eine auf 60° bzw. 120° heiße Metallform gegossen. Die Gießzeit beträgt ca. 2 Min.. Nach etwa 10 Min. kann der Gießling entfernt werden. Nach Temperung von jeweils
 15 24 Std. bei 60° und bei 120° wurden die mechanischen Eigenschaften der Elastomeren bestimmt.

Tempertemperatur

	60°C	120°C
Zugfestigkeit (DIN 53504)	8,5	19,5 MPa
Bruchdehnung (DIN 53504)	380	550 %
Weiterreißfestigkeit (DIN 53515)	20,0	33 KN/m
Shore Härte A (DIN 53505)	79	83
Elastizität (DIN 53512)	55	56 %

Aus der Zunahme der Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Weiter-
reißfestigkeit bei ähnlicher Härte ist erkennbar, daß der
zweite Reaktionsschritt, d.h. die Reaktion des Polyiso-
cyanatharnstoffes mit dem aromatischen Diamin erst nach
5 Temperung bei 120° vollständig abgelaufen ist.

Beispiel 12

100 Gew.-Teile der im Beispiel 8 hergestellten Polyiso-
cyanat-harnstoff-Suspension werden jeweils bei 80-100°
im Vakuum entgast und anschließend mit der angegebenen
10 Menge 2,5-Diamino-4-chlor-benzoessäureisobutylester inner-
halb von 30 Sek. verrührt. Das NCO/NH₂-Molverhältnis
liegt in allen Fällen bei 1,1:1. Die Reaktionsansätze
werden in eingewachste und auf 100° erwärmte Formen
ausgegossen. Nach einer Gießzeit von 2-5 Minuten erhält
15 man nach einer Temperzeit von etwa 10 Std. bei 120-130°
Formkörper mit untenstehenden Eigenschaften.

		NCO- Pre polymer NCO=3,8%			
		A	B	C	D
2, 5-Diamino-4-chlor-benzoesäureisobutylester (9)	10,0	12,8	15,7	18,4	21,4
Gießzeit (Minuten)	5	4,5	4	3,5	2
Verfestigungszeit (Min.)	15	12	10	7	5
Shore Härte D (DIN 53505)	40	47	56	66	68
Zugfestigkeit (M Pa)	41,0	39,0	35,5	32,0	30,0
Weiterreißfestigkeit (KN/m)	68	72	75	95	98
Elastizität (%)	38	38	38	42	42

Bei zunehmenden Anteilen von Polyisocyanatharnstoff werden bei nahezu gleichbleibender Elastizität Härte und Weiterreißfestigkeit dieser Elastomere deutlich erhöht.

Beispiel 13

- 5 100 Gew.-Teile der im Beispiel 4 genannten Polyisocyanatharnstoff-Suspension mit einem NCO-Gehalt von 5,5% werden nach dem Entgasen bei 80°C mit 11,0, 3,5-Diäthyl-2,4-diaminotoluol verrührt. Nach einer Gießzeit von 2 Min. und einer Verfestigungszeit von 10 Min. erhält man einen
- 10 elastischen Formkörper, der weitere 24 Std. bei 120°C ausgeheizt wird und danach folgende mechanische Werte aufweist.

	Zugfestigkeit (MPa) =	20,4
	Bruchdehnung (%) =	380
	Weiterreißwider-	
	stand (KN/m) =	33,5
5	Shore Härte A =	84
	Elastizität (%) =	49

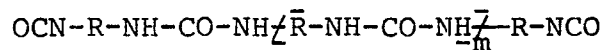
Beispiel 14

Eine Mischung aus 100 Gew.-Teilen der in Beispiel 7 ge-
rannten Polyisocyanatharnstoff-Suspension, 12 g Butan-
diol-(1,4) und 0,2 g Stearylamid wird bei 80° mit 35,8 g
10 geschmolzenem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan verrührt
und der Reaktionsansatz danach in auf 80° erwärmte
Formen gegossen. Der thermoplastische PU-Prüfkörper
wird nach einer Lagerung von etwa 2 Wochen bei 200-220°
15 aufgeschmolzen und die Schmelzviskosität bestimmt. Aus
der deutlichen Zunahme der Schmelzviskosität in einem
Zeitraum von 30 Minuten geht hervor, daß nun die
vollständige Reaktion des überschüssigen Butandiols-(1,4)
mit dem heterogen vorliegenden Polyisocyanatharnstoff
20 erfolgt und daher jetzt erst die mechanische Endeigen-
schaften der Elastomeren erhalten werden.

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur flüssige oder pastenförmige oder durch Erwärmen auf maximal 80°C verflüssigbare Suspensionen von

5 a) Isocyanatoharnstoffen der Formel

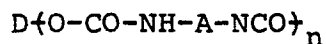


in welcher

R für einen zweiwertigen aromatischen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem aromatischen Diisocyanat erhalten wird und
10

m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht, in

b) Isocyanat-Präpolymeren der Formel



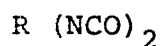
15 in welcher

A für einen Rest steht wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem organischen Diisocyanat erhalten wird,

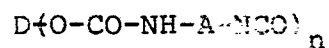
D für einen Rest steht wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einer n-funktionellen Polyhydroxylverbindung des Molekulargewichtsbereichs 500 bis 8 000 enthalten wird und

5 n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

2. Verfahren zur Herstellung von Suspensionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Diisocyanate der Formel



10 mit Isocyanatpräpolymeren der Formel



15 vermischt und anschließend das Gemisch mit 0,4 bis 0,8 Mol Wasser pro Mol des aromatischen Diisocyanats oder einer entsprechenden Menge einer wasserabspaltenden Verbindung zur Reaktion bringt, wobei A, B, R und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

- 20 3. Verwendung der Suspensionen gemäß Anspruch 1 als Isocyanatkomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		Klassifikation der Anmeldung (IPC)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - B - 1 028 772 (BAYER)</u> * Spalten 6,7; Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 40-64 *	1,3	C 08 G 18/10 18/72 18/78 C 07 C 127/19
	--		
	<u>GB - A - 842 338 (BAYER)</u> * Seiten 4,5; Ansprüche 1,2,9; Seite 2, Zeilen 10-14,41-59 *	1,3	
	--		
	<u>GB - A - 1 369 334 (ICI)</u> * Seite 2; Ansprüche 1,3 *	1	
	--		
A	<u>US - A - 2 858 298 (J.G. BURT)</u> * Spalte 6; Anspruch 1 *	1	

		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)	
		C 08 G 18/10 18/12 18/78 18/72 18/80 18/30 C 07 C 127/19	
		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	
		<input type="checkbox"/> K von besonderer Bedeutung <input type="checkbox"/> A technologischer Hintergrund <input type="checkbox"/> D mündliche Offenbarung <input type="checkbox"/> F Fachliteratur <input type="checkbox"/> T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze <input type="checkbox"/> E kollidierende Anmeldung <input type="checkbox"/> D in der Anmeldung angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> aus anderen Gründen angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> A Mitglied der gleichen Patentfamilie <input type="checkbox"/> übereinstimmendes Dokument	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Ort	Den Haag	Abschlußdatum der Recherche	24-04-1980
Erfinder	V. PUYMBROECK		

