

ANGEWANDTE CHEMIE

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Ausgabe A · 59. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 257–288 · September 1947

WISSENSCHAFTLICHER TEIL

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)

Zusammenfassende Beschreibung eines neuen Aufbauprinzips für hochmolekulare Verbindungen (1937–1945)

Von Prof. Dr. OTTO BAYER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen/Rhein

Übersicht:

Herstellung hochmolekularer Verbindungen

Charakteristik des Kondensationsverfahrens

Charakteristik des Polymerisationsverfahrens

Grundlagen des Diisocyanatpolyadditionsverfahrens

Lineare Polyurethane

Fasern und Thermoplaste

Lineare Mischpolyurethane (Lederartige Materialien)

Patentlage

Polyharnstoffe

Vernetzte Polyurethane

Desmophen-Desmodur-Lacke

Tabelle der gebräuchlichsten Diisocyanate (Desmodur)

Herstellung hochmolekularer Verbindungen

Synthetische hochmolekulare Verbindungen werden bekanntlich nach zwei grundlegenden Verfahren entweder

- durch Kondensation oder
- durch Polymerisation

hergestellt.

Die charakteristischsten Merkmale des Kondensationsverfahrens sind:

1. eine große Anzahl kleiner Moleküle mit mindestens je zwei funktionellen Gruppen reagieren unter Austritt eines niedermolekularen Reaktionspartners, wie beispielsweise Wasser, Salzsäure, NaCl, Alkohol und dgl. miteinander.

2. zur Erzielung des makromolekularen Zustandes werden vielfach recht robuste Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise hohe Temperaturen, Kondensationsmittel usw. angewandt. Infolgedessen stellen die erhaltenen Kunststoffe in den allermeisten Fällen Gemische der verschiedensten Kondensations- bzw. sogar schon wieder Krackstufen dar.

3. Wertvoll und für die Kondensationsreaktion bemerkenswert ist die Möglichkeit, beliebige Kondensationszwischenstufen abzulängen und diese gegebenenfalls unter bleibender Verformung bis zur Endstufe, sei es als Preßfertigung, Gießharz oder unschmelzbaren Laeküberzug, ausreagieren lassen zu können. Auch Mischkondensate lassen sich aus den verschiedensten Vorkondensationsprodukten herstellen.

Typische Kondensationsprodukte aus der Reihe der zwei-dimensionalen linearen Hochpolymeren sind beispielsweise die Thiokole aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_{4,6}$, die Superpolyamide, die man durch Kondensation aus Adipinsäure und Hexamethylenediamin mit einem Mol.-Gew. von etwa 10000 erhält; ferner, um nur einige Beispiele aus der Gruppe der wichtigsten drei-dimensionalen, d. h. der völlig vernetzten Kunststoffe, zu nennen, die ausgehärteten Bakelitharze, die Harnstoffformaldehydharze, die Glyptale u. ä. m.

Zum Unterschied von dem Kondensationsverfahren ist das Wesen der Polymerisations-Reaktion:

1. die scheinbar glatte Aneinanderlagerung vieler Moleküle (bis zu ca. 5000 im linearen Aufbau) monomerer Verbindungen zu dem hochmolekularen Polymerisat. Dieses besitzt die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das Monomere.

2. Man kann praktisch nur von reaktionsfähigen Vinyl-Verbindungen oder Dienen ausgehen und aus diesen entweder gradkettige oder vernetzte Polymere herstellen, die alle durch direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung zustande gekommen sind. Die Polymerisation ist eine außerordentlich empfindliche Reaktion, die entweder durch einen angeregten Zustand (Radikal) oder durch eine Verschiebung eines aktivierte Wasserstoffatoms von Moleköl zu Moleköl des Monomeren zustande kommt. Sie verläuft im Gegensatz

Tabelle der gebräuchlichsten Polyoxyverbindungen (Desmophen)

Isocyanat-Abspalther

Preßmassen

Schaumstoffe (Molopren)

Klebstoffe (Polystyrol)

Trocknende Öle (Urethanleinöl)

Kautschukelastische Stoffe

Gerbstoffe

Cellulose + Isocyanate

Verschiedene neue Anwendungsbiete

Bifunktionelle Verbindungen auf Isocyanatbasis

Herstellung der Ausgangsmaterialien

Diisocyanate

Diamine und Glykole

zum Kondensationsverfahren äußerst milde. Kinetisch gesehen, ist sie eine reine Kettenreaktion.

3. Die Mischpolymerisation zweier oder dreier verschiedener polymerisationsfähiger Verbindungen ermöglicht zwar eine breite Variationsmöglichkeit (Igelite, Buna usw.), schließt aber den hochmolekularen Aufbau über Heteroatome praktisch aus. Polymerisationsreaktionen über Heteroatome sind bis jetzt nur auf einige Spezialfälle beschränkt geblieben, wie z. B. die Polymerisation stark gespannter Ringsysteme (Aethylenoxyd, Tetrahydrofuran, Aethylamin und Caprolaktam).

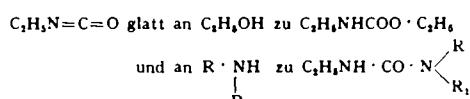
4. Typisch für die Polymerisationsreaktion ist ferner die Tatsache, daß man immer nur das Endprodukt einer Polymerisation fassen kann und daß es nicht möglich ist, wie bei der Kondensationsreaktion noch reaktionsfähige Zwischenstufen abzufangen bzw. von Di-, Tri- oder Tetrameren auszugehen und diese weiterhin untereinander oder mit dem Monomeren zu hochmolekularen Verbindungen weiter zu polymerisieren. Im Gegenteil, derartige Zwischenstufen wirken sich in isolierter Form oft sogar als Polymerisationsgifte aus, wie dies beispielsweise bei der Polymerisation des Isobutylen zum Oppanol der Fall ist.

Obgleich praktisch nach diesen beiden Grundreaktionen die verwirrende Fülle unserer Kunststoffe hergestellt wird, mangelte es noch an einer universellen Methode, die sowohl die Möglichkeiten und die Vorteile der klassischen Verfahren in sich vereinigt. Diese müßte es also gestatten, ausgehend von beliebigen niedermolekularen und hochmolekularen Verbindungen bzw. von Vorkondensaten oder von Polymerisaten mit bi- und polyfunktionellen Gruppen, durch reine Additionsreaktionen jede Zwischenstufe abzufangen, bzw. Makromoleküle mit gewünschten Eigenschaften aufzubauen. Außerdem müßte dieses gesuchte neue Verfahren stark exotherm, quantitativ, ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren und möglichst schon bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, das Bindeglied stabil, neutral und nicht hydrophil (wie Äther- oder Amino-Gruppen) sein; Forderungen, die sehr schwer zu erfüllen schienen.

Wir haben nun im Jahre 1937 in dem sogenannten Polyurethan- oder Diisocyanatpolyadditions-Verfahren eine Reaktion aufgefunden, die, wie die Ergebnisse der bis heute noch in vollem Gange befindlichen umfangreichen Arbeiten zeigen, unsere Erwartungen weit übertroffen hat¹⁾.

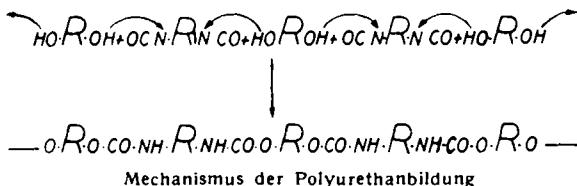
1) DRP. 728981 v. 11. Nov. 1937. Erfinder: O. Bayer, H. Rinke, W. Siekken, Leverkusen, u. L. Orthner u. Schild, Höchst. Das DRP. und die übrigen Auslandspatente wurden, um den Charakter der neuen Arbeitsweise klar als Polyaddition herauszustellen, nachträglich auf die Addition von polyfunktionellen Isocyanaten an OH und NH_2 -Gruppen eingeschränkt, während das korrespondierende lt. Pat. 367704 der ursprünglichen deutschen Fassung entspricht und auch die unter CO_2 -Abspaltung verlaufende Umsetzung mit Polycarbonsäuren, die zu Polyamiden führt, mit beansprucht. Vgl. Chem. Zbl. 1940, I, 2556. Die in „Synthetic Fibre Development in Germany“ 1946 auf S. 489 und 496 gemachten Angaben über die Erfindungsgeschichte der Polymethane sind falsch und beruhen auf einem Mißverständnis.

Die Grundlagen des neuen Verfahrens sind folgende: Wurtz hatte bereits im Jahre 1848 gefunden, daß sich Monoisocyanate, z. B.



unter Verschiebung des Wasserstoffatoms der Hydroxyl- bzw. Amino-Gruppe an das Stickstoffatom der Isocyanat-Gruppe addieren. A. W. Hofmann bestätigte diese Beobachtungen in der aromatischen Reihe mit dem Phenylisocyanat im Jahre 1849. Wollte man diese quantitativ und unter starker Wärmetönung verlaufenden Additionsreaktionen für die Kunststoffchemie nutzbar machen, so mußte man Di- und Polysisocyanate herstellen und diese an Glykole, Diamine, Polyoxy- oder an Polyamino-Verbindungen addieren³⁾.

An dem einfachsten Reaktionsschema eines Diisocyanats mit einem Glykol ist bereits zu erkennen, daß hier eine Reaktion vor-



liegt, die sich zu der reinen Polymerisationsreaktion weitgehend in Parallelle setzen läßt. Ein sehr wesentlicher Unterschied gegenüber den üblichen Polymerisationsverfahren besteht darin, daß die Moleköl-Verknüpfungen nicht über Kohlenstoff-, sondern über die Heteroatome Sauerstoff und Stickstoff zustandekommen. Bei der ungeheuren Fülle, allein der Polyoxy-Verbindungen, besitzt das neue Verfahren eine weit größere Anwendungsbreite als die Kondensations- und Polymerisationsverfahren zusammengekommen.

Verwendet man im einfachsten Falle Glykole, so erhält man lineare und schmelzbare Polyurethane, geht man jedoch von 3- und höherwertigen Alkoholen mittleren bis höheren Molekulargewichtes aus, so erhält man schließlich völlig vernetzte und unschmelzbare Massen. Die neue Methode gestattet nun zum ersten Male je nach der Verwendung von aromatischen oder kurz- oder langkettigen aliphatischen Komponenten und je nach dem Vernetzungsgrad, Kunststoffe mit praktisch beliebigen Eigenschaften und eindeutig klarem chemischen Aufbau herzustellen.

Man kann in der Tat jetzt wie ein Baumeister hochmolekulare Verbindungen, ausgehend von definierten Polyoxyverbindungen beliebiger Gestalt, ohne Schwierigkeiten „konstruieren“

Folgendes Schema soll dies veranschaulichen:

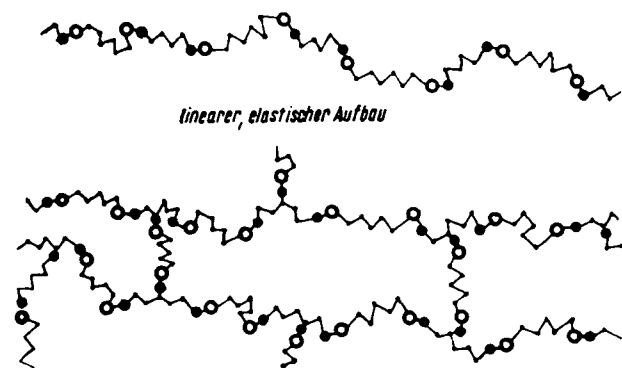


Bild 1a

³⁾ Der grundlegende Gedanke wurde am 26. 3. 1937 gefaßt. Am 20. 10. 1937 machte O. Bayer auf einer wissenschaftl. Kunststoffsitzung der chemischen I.G.-Werke in Frankfurt Mitteilung von den im Wiss. Hauptlabor. Leverkusen im Gange befindlichen diesbezüglichen Arbeiten. L. Orthner bemerkte dazu, daß auch er beabsichtigte, Linearpolymere auf die gleiche Weise herzustellen. Orthner u. Schild haben aber ihre Untersuchungen nur auf einige orientierende Versuche beschränkt. Im Jahr 1941 veröffentlichten Lieser u. Makura Liebigs Ann. Chem. 548, 220, nachdem bereits unsere ersten grundlegenden Patente veröffentlicht waren (vgl. dazu O. Bayer Liebigs Ann. Chem. 549, 286 u. Lieser Liebigs Ann. Chem. 550, 301) Untersuchungen, denen der gleiche Grundgedanke, wie unseren Arbeiten, zugrunde lag, die aber zu keinen definierten und brauchbaren Produkten führten, da Lieser u. Makura nur mit den leicht zersetzbaren Diacyldiisocyanaten $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{CO-X-CO-N=C=O}$ gearbeitet haben.

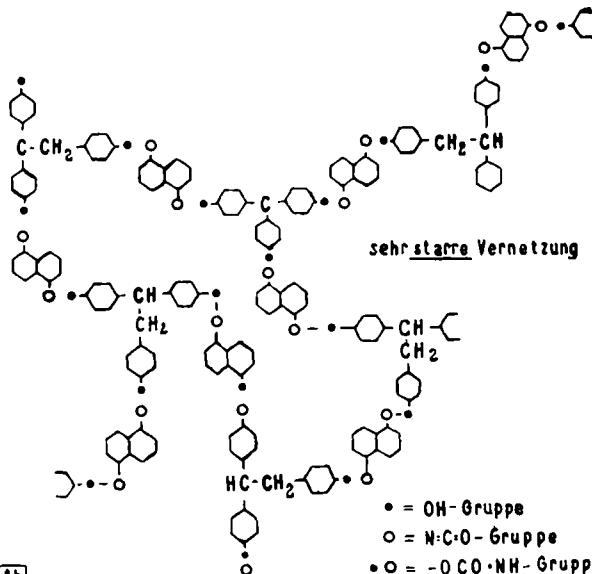


Bild 1b

Lineare Polyurethane

Fasern und Thermoplaste

Nachdem nun die Carotherschen Arbeiten über die Superpolyamide bekannt geworden waren, bestand für uns zunächst das vordringliche Problem, etwas Gleichartiges oder noch Besseres zu schaffen, das von dem Dupontschen Patent unabhängig war.

Wir haben uns daher zu Beginn unserer Arbeiten im wesentlichen dem Spezialfall der Addition von Diisocyanaten an Glykole und an Diamine zugewandt, um auf die Weise lineare hochmolekulare, spinnbare Polyurethane bzw. Polyharnstoffe herzustellen⁴⁾.

Die so erhaltenen linearen Polyurethane erwiesen sich als recht vielseitig verwendbare Kunststoffe, mit zum Teil den Superpolyamiden noch überlegenen Eigenschaften.

Aus der großen Zahl der hergestellten linearen Polyurethane⁴⁾ sollen nur einige charakteristische angeführt sein. Technisch am leichtesten zugänglich und auch gleichzeitig am wertvollsten ist das Polyurethan aus 1,6 Hexandiisocyanat + 1,4 Butylenglykol. $\text{---N}=\text{C}=\text{O} + \text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{HO} \longrightarrow \text{---NH-CO-O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O-CO-NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH-CO-O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{O-CO-NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH-CO-O} \text{---}$

Die Ausgangsmaterialien, die, um Kettenabbruch zu vermeiden, in höchster Reinheit und im molaren Verhältnis vorliegen müssen, können sowohl im Verdünnungsmittel als auch direkt durch Vermischen⁵⁾ „polyaddiert“ werden. Die Polyurethan-Bildung verläuft unter starker Wärmetönung (52 Kal pro Mol oder 208 Kal pro kg Polyurethan) und ist eine Reaktion 2. Ordnung⁶⁾.

Erhitzt man 1 Mol Hexandiisocyanat + 1 Mol 1,4-Butylenglykol in Monochlorbenzol-Lösung, so scheidet sich etwa nach einstündiger Reaktionsdauer in ca. 98%iger Ausbeute ein Polyurethan vom Mol-Gewicht 8–9000 in Form eines feinen, sandigen, völlig farblosen Pulvers ab⁷⁾.

Wir haben die Verwendung von Disenfölen absichtlich nicht unter Patent geschützt, da Senföle erheblich reaktionsträger sind. 1,4-Butylen- diol reagiert erst bei ca. 130° mit 1,6-Hexandiisocyanat unter Bildung von COS. Mit Diaminen setzen sich die Disenföle wäßrig sehr energisch zu nur unter Zersetzung schmelzenden, farblosen (vernetzten) Thioharnstoffen um. Trotzdem diese Schwefelanaloga keine techn. Brauchbarkeit erkennen lassen, sind sie später doch noch von mehreren Stellen zum Patent angemeldet worden.

Disenföle lassen sich glatt aus den Diamin-Chlorhydraten in wässriger Lösung durch Umsetzung mit 2,2 Mol CaCl_2 in benzolischer Lösung + CaCO_3 herstellen. $\text{S}=\text{C}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{S}$ Fp. 31° Kp., 135°; $\text{S}=\text{C}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{S}$ Fp. 2° Kp., 163°; 1,3-Phenylendisenofo Fp. 4–6° Kp., 140°.

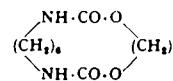
⁴⁾ Der allgemeine Charakter unseres neuen Verfahrens war uns von vornherein klar. Unser erster Versuch bestand in der Umsetzung von Di- anisidindiisocyanat mit einem Phenolharz.

⁵⁾ Die Bearbeitung der linearen Polyurethane und ihre Überführung in Fasern ist im Wesentlichen das Verdienst von Herm. Dr. H. Rinke.

⁶⁾ M. Conrad, O. Bayer, H. Rinke, DRP. Anm. I. 70685.

⁷⁾ Messungen von H. Schnell.

⁸⁾ In Lösung bleiben niedermolekulare Anteile und das als Nebenprodukt gebildete 16-gliedrige Fp. 164°.



Unter Zuhilfenahme von Spezialrührern kann man aber auch zu dem vorgelegten Glykol das Diisocyanat direkt ohne Verdünnungsmittel zufließen lassen, wobei man allerdings die Temperatur auf ca. 200° ansteigen lassen muß, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Im technischen Betrieb wird diese anschließend durch Düsen, in Form von Bändern, Strängen, Borsten oder Fasern ausgepreßt. Im Gegensatz zu den Polyamiden kann man in offenen Gefäßen arbeiten, denn der Zutritt von Luftsauerstoff bewirkt keinerlei Braunfärbung des geschmolzenen Polyurethans. Trotzdem ist ein geringer Zusatz von Antioxydantien in den fertigen Gebilden von Vorteil.

Je nach der Variation im Molverhältnis der Komponenten, Erhöhung der Verweilzeit im gelösten Zustand, Abführung der Reaktionswärme aus der Schmelze, Mitverwendung von monofunktionellen d. h. Ketten-abbrechenden Komponenten hat man es in der Hand, das Molgewicht des Polyurethans in gewissen Grenzen zu variieren. In der Regel fällt es mit einem K-Wert von 53–65 an, was einem Durchschnittsmolgewicht von etwa 7000 bis 12000 entspricht. (10000 scheint das Optimum für Spinnzwecke zu sein). Polyurethane mit einem höheren Molgewicht als 14000, die ohne besondere Sorgfalt hergestellt wurden, sind bereits schon schwach vernetzt und damit nur noch mäßig orientierbar (anscheinend vermögen in geringem Umfange auch zwei Urethan-Gruppen aus verschiedenen Ketten mit überschüssigem Diisocyanat miteinander zu reagieren, vgl. Polyharnstoffe).

Das Standard-Polyurethan aus 1,6-Hexandiisocyanat + 1,4-Butylenglykol kommt in Form von Fasern als Perlon U⁸⁾ und für Kunststoffzwecke als Igamid U⁹⁾ in den Handel.

Es ist auffallend, daß sowohl das Polyadipinsäure-Hexamethylendiamid, das Polycaprolactam, als auch das Polyurethan bei ihrer normalen Herstellungsweise mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 8–15000 anfallen, also in relativ kurzen Kettenlängen, die mehr ein Harz als einen Thermoplasten mit ungewöhnlich hohen Festigkeitseigenschaften erwarten lassen. Diese Stoffe sind nun auch in der Tat im unorientierten Zustand weniger wertvoll und erst nach weitgehender Parallelrichtung der Ketten (orientierte Faser) entfalten sie ihre wertvollen Eigenschaften.

Perlon U ist infolge seiner „milden“ Herstellungsweise polymereinheitlicher als Nylon und Polycaprolactam. Die Verteilung der Polymerhomologen im „Schmelz“- und im „Lösungsmittel“-polymethan ist erheblich verschieden¹⁰⁾.

Es hat mit den Polyamiden viele Eigenschaften gemeinsam, aber es besitzt außerdem infolge der eigenartigen Urethan-Gruppierung, die weder ein Ester noch eine Amid-Gruppe ist, charakteristische Merkmale, die sich z. T. sehr vorteilhaft aber auch in mancher Hinsicht nachteilig in der praktischen Anwendung und Verarbeitung des neuen Kunststoffes auswirken.

Von den drei wichtigsten spinnbaren Superpolymeren besitzt Perlon U zwar den niedrigsten, aber auch schärfsten Schmelzpunkt (Fp. 183°, etwa wie Acetatseide), was für eine Reihe von textilen Verwendungszwecken unerwünscht ist. Sein Erweichungspunkt (Vicat-Grad) liegt bei etwa 170° und damit immerhin noch 10° höher als der des rein thermoplastischen Polycaprolactams (Erw. P. ~ 160°, Fp. 212°). Thermisch sind die Polyurethane nicht allzu stabil. Beim Erhitzen zerfallen sie oberhalb 220°, besonders bei Gegenwart von Metallen, teilweise wieder in die Komponenten (anscheinend Gleichgewichte). Aus diesem Grunde ist es leider unmöglich, Polyurethane mit einem Schmelzpunkt der oberhalb etwa 230° liegt zu verarbeiten.

Der große Dichteunterschied zwischen unorientiertem Perlon U (spez. Gew. 1,18) und orientiertem Perlon U (spez. Gew. 1,21) ist bemerkenswert. Polyurethan besitzt ein so hohes Kry stallisationsvermögen, daß beim Strecken der Perlon U-Seide besondere Vorsichtsmaßnahmen angewandt werden müssen.

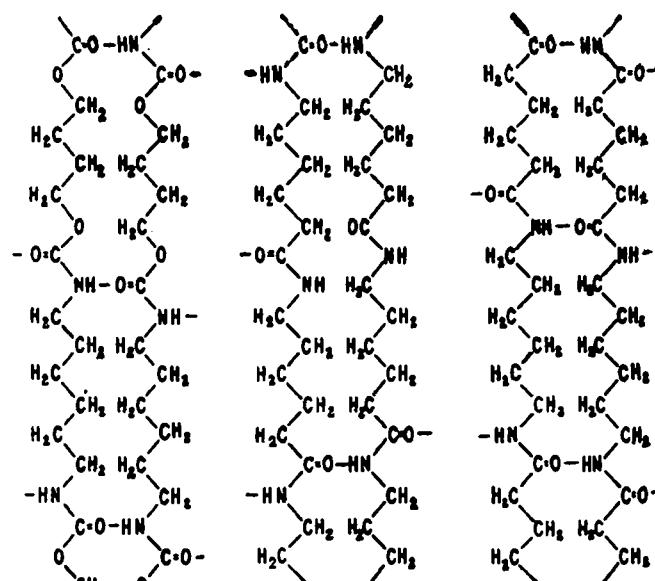
Aus dieser Gegenüberstellung wird klar, warum die Orientie

⁸⁾ Vgl. dazu den ausgezeichneten Aufsatz H. Stadlinger, Chemiker-Ztg. 67, 171, (1943).

⁹⁾ Deutsche Handelsbezeichnungen Nylon (6/6) = Perlon T bzw. Igamid A, Polycaprolactam = Perlon L bzw. Igamid B.

¹⁰⁾ Nach dem Verfahren der I. G. Höchst Anmeldung 1. 68699 v. I. 41 und mehrere Zusätze, kann man Polyurethane auch durch Kondensationsverfahren herstellen, z. B. aus $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl} + \text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{NH}_2$. Man erhält auf diese Weise ein sehr weiches „Perlon U“, das polymer unehnlichlicher ist und infolgedessen einen größeren thermoplastischen Bereich besitzt.

Gestreckte Ketten



A 80.3

Bild 2

tierung der Polycaprolactamketten (Perlon L) besonders leicht verläuft, da ja nur jede zweite Amid-Gruppe ihre H-Bindung betätigen kann (abgesehen von der weichmachenden Wirkung des Anteils an niederen Polymerhomologen), während hingegen beim Polyurethan (Perlon U) jedes H-Atom seinen Partner findet, genau wie beim Nylon. Das höhere spez. Gewicht deutet auf ein besonders gutes Einpassvermögen der Polymethan-Ketten in das Kry stallgitter hin und läßt vermuten, daß vielleicht auch noch eine zusätzliche Valenzbetätigung zwischen $\text{CH}_2 \cdots \text{O}$ eintritt. Aus

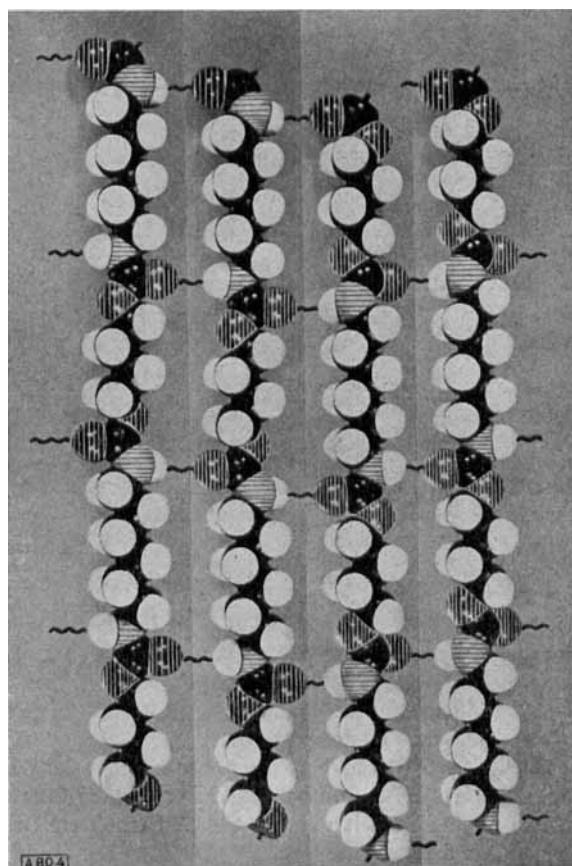


Bild 3
Polyurethan-Ketten in idealer Orientierung
(Stuart'sche Atommodelle)

Die verspinnbare Polyurethancodekelle besitzt eine etwa 25 mal so große Kettenlänge als obiger Ausschnitt.

diesen Feststellungen wäre eigentlich zu erwarten gewesen, daß die Festigkeiten der weitgehendst orientierten Fasern aus Polyurethan höher als die aus den beiden Superpolyamiden hätten sein müssen. Bis jetzt ist es aber nur möglich gewesen, das Polyurethan zu Fasern mit praktisch den gleichen Festigkeitseigenschaften zu verarbeiten. Im Laboratorium wurden mit Perlon U Spitzenfestigkeitswerte bis zu 8 g/den. erhalten (Naturseide 3,5 g/den., Nylon-Handelsware \sim 5,3 g/den.).

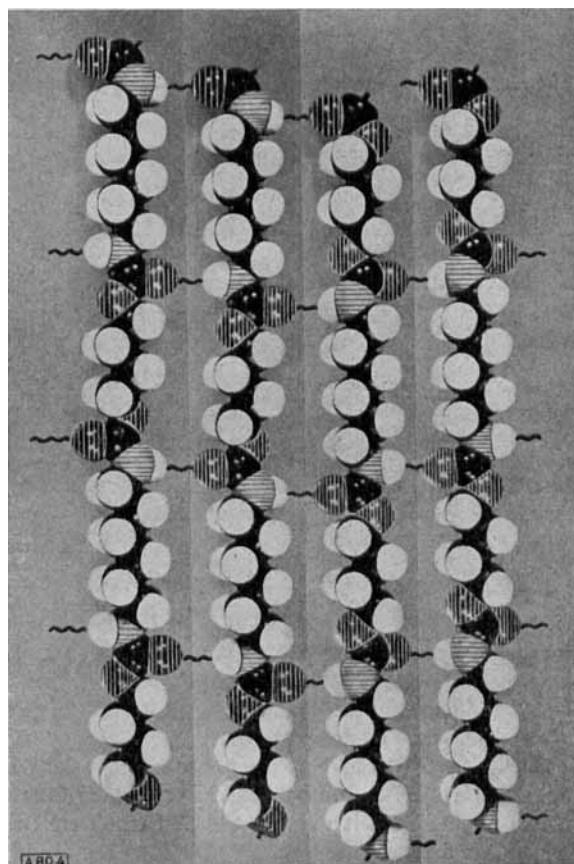


Bild 4
Polyurethan-Ketten
Unorientierte Knäuelform und maximal gestreckte Form.

Besonders charakteristisch für Igamid U und alle übrigen Polyurethane ist ihr geringes Wasseraufnahmevermögen.

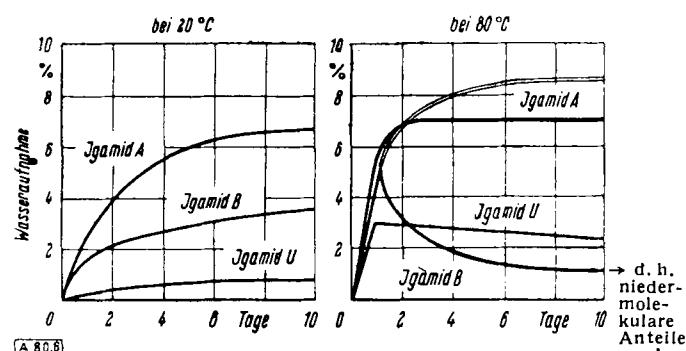


Bild 5
Wasseraufnahme der Igamide (Spritzkörper)

Mit steigender CH_2 -Gliederzahl in der Polyurethan-Kette (bei etwa dem gleichen Molekulargewicht) vermindert sich zwar das Wasseraufnahmevermögen noch weiter, gleichzeitig sinken aber, da die Molekel immer paraffin-ähnlicher wird, sowohl die Festigkeitseigenschaften als auch die Schmelzpunkte ab.

In den elektrischen Eigenschaften und besonders in der Wetterbeständigkeit sind die Polyurethane den Polyamiden überlegen. Ferner zeichnen sie sich durch eine wesentlich erhöhte Beständigkeit gegenüber Säuren aus.

Diese spezifischen Eigenschaften im Zusammenwirken mit den sonstigen guten Eigenschaften der Superpolyamide machen das Igamid U auch im Kunststoffsektor zu einem überragenden hochschmelzenden Thermoplasten¹¹⁾. Schon seine Verarbeitung im Spritzguß ist wesentlich einfacher als die der Polyamide. Es

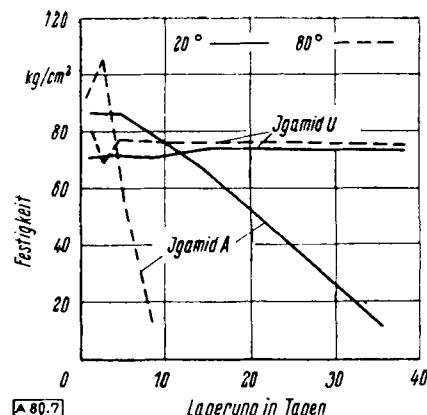


Bild 6
Verhalten von Igamiden in 5%iger Salzsäure

braucht nicht vorgetrocknet zu werden, das nach dem Schmelzverfahren hergestellte Igamid U bräunt nicht beim Aufschmelzen an der Luft und die Spritzlinge sind maßhaltig. Außerdem ist es verpreßbar. Die sonstigen Eigenschaften, die Schlagbiegefestigkeit, Zerreißfestigkeit, Kältebeständigkeit sind praktisch die gleichen wie die der Polyamide.

	Igamid U	Igamid A	Igamid B
Spez. Gewicht	1,21 Fp. ca. 183°	1,14 255°	1,15 210°
Spritzkörper			
Brinell-Härte bei 60° (kg/cm²)	750	1000	600
Vicat-Grad	170—180°	220—225°	160—180°
Schlagbiegefestigkeit (cm³/kg/cm²)	ca. 100	über 100	—
Preßkörper			
nicht orientierte Platten			
Zerreißfestigkeit (kg/cm²)	620 + 8°	—	380 + 13°
Kältebeständigkeit			
orientierte Platten			
Zerreißfestigkeit (kg/cm²)	längs 1874 quer 1100	—	1050 860
Zerreißdehnung (%)	längs 60 quer 81	—	73 70
Kältebeständigkeit	—30	—	—30

Tabelle 1

Perlon U besitzt auf dem Fasergebiet ein besonderes Interesse zur Herstellung von Borsten. Diese sind wesentlich härter und in ihrer Steifigkeit erheblich weniger feuchtigkeitsabhängig als Nylon (6/6 und 10/6) und die besonders weichen Caprolactam-Borsten. Auch als Rößhaarersatz ist das Polyurethan sehr geeignet.

Als Textilfaser besitzt Perlon U ebenfalls eine besondere Steifigkeit, die besonders vorteilhaft in Zellwollmischgeweben zum Ausdruck kommt. Seine geringe bleibende Dehnung (Bruchdehnung 9%) und hohe Säurebeständigkeit werden dem neuen Material neben den normalen Anwendungsbereichen besonders Eingang in den technischen Sektor zur Herstellung hochfester Kabelisolierungen, Treibriemen, Fischereigeräten, säurefesten Filtertüchern, Sieben, Bespannungen usw. verschaffen.

In seinem färberischen Verhalten unterscheidet sich Perlon U von den Superpolyamiden. Da es keinerlei basische Gruppen enthält, ist es auch nicht wie diese mit sauren Farbstoffen, sondern nur mit Acetatseide- und z. T. auch mit fettlöslichen Farbstoffen anfärbar.

Die aus einem einheitlichen Diisocyanat und einem einheitlichen Glykol aufgebauten Polyurethane (ohne Seitenketten) sind in der Kälte nur in Ameisensäure, H_2SO_4 , Kresol und am besten in Phenol-Wasser (90:10)-Gemischen löslich. (Die viskosimetrischen Messungen werden zweckmäßig in m-Kresol ausgeführt¹²⁾).

Aus Äthylenglykol lassen sich keine brauchbaren Polyurethane herstellen, da alle derartigen Urethane beim Schmelzen unter Gasentwicklung Zersetzungerscheinungen zeigen. Vom 1,3-Propylenglykol aufwärts sind alle primären Diole brauchbar.

¹¹⁾ Vgl. Pabst: Kunststoffhandbuch, 7. Aufl. 1942, S. 111 und Broschüre der I. G.: Igamid U.

¹²⁾ Die viskosimetrische Käqu-Konstante beträgt nach unseren Messungen $1,34 \times 10^{-4}$ in m-Kresol.

Sec. Hydroxyl-Gruppen geben meist zu niedrig schmelzende, stark thermoplastische und thermoinstabile Polyurethane, die sich zur Faserherstellung nicht eignen. Ebenso wenig sind die übrigen Polyurethane mit Seitenketten brauchbar, da diese die Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln stark erhöhen und infolge des größeren Kettenabstandes auch die Festigkeitseigenschaften vermindern. Glykole mit tertiären OH-Gruppen sind zur Polyurethan-Bildung ebenfalls ungeeignet, da sich deren Urethane meist schon bei $\sim 170^\circ$ unter CO_2 -Abspaltung zersetzen.

Diisocyanat	Glykol	Fp.	Eigenschaften
$-(\text{CH}_2)_4-$	1,4-Butandiol	193°	
"	1,6-Hexandiol	180°	
$-(\text{CH}_2)_5-$	1,10-Dekandiol	171°	
$-(\text{CH}_2)_6-$	1,4-Butandiol	159°	
"	1,3-Propandiol	167°	
"	1,5-Pentandiol	151°	
"	1,9-Nonandiol	147°	
"	$\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	120°	
"	$\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$	124°	
"	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	104°	sehr gut fadenziehend
"		158°	
"		129-134°	
$-(\text{CH}_2)_7-$	1,4-Butandiol	120-125°	
"	1,3-Butandiol	160°	
"	1,6-Hexandiol	77-82°	hornartig sehr gut fadenziehend
"		153°	gut fadenziehend, spröde
"		215-220°	zersetzt sich
"		250-255°	schlecht fadenziehend
"		168°	Faden elastisch abgleitend
"		208-212°	sehr gut fadenziehend
$-(\text{CH}_2)_8-$	1,4-Butandiol	136-140°	
$-(\text{CH}_2)_9-$	1,5-Pentandiol	143-146°	
"	1,4-Butandiol	121-123°	
$-(\text{CH}_2)_{10}-$	1,12-Dodekandiol	$\sim 260^\circ$	zersetzt sich
		128°	sehr gut fadenziehend
		215-219°	fadenbildend, spröde
$-(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_3-$	1,4-Butandiol	126-133°	gut fadenziehend und streckbar

Tabelle 2

Eigenschaften einiger linearer Polyurethane

Der Einbau von Benzolkernen in die Kette gibt sprödere und schlechter faserbildende Polyurethane; erst wenn der Einfluß der sperrigen Kerne durch eine Vermehrung der CH_2 -Gruppen wieder ausgeglichen wird, erhält man brauchbare Fasern, so z. B. mit $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$.

Die gleichen alternierenden Schmelzpunkte zeigen auch die Polyurethane aus der homologen Glykolreihe unter Verwendung des gleichen Diisocyanates. Die Polyurethane aus den Glykolen mit ungradzahligen CH_2 -Gruppen schmelzen tiefer und sind

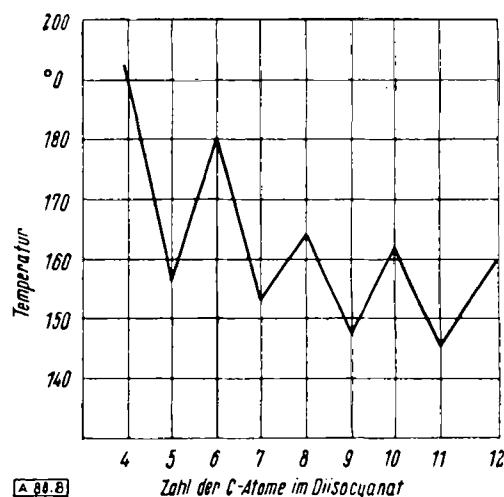


Bild 7
Schmelzpunkte von Polyurethanen aus Diisocyanaten mit steigender Kettenlänge unter Verwendung von Butanediol

auch auffallenderweise erheblich glasklarer als die benachbarten aus gradzahligen Komponenten aufgebauten.

In seinen physikalischen Phänomenen, wie z. B. in seiner Streckbarkeit auf etwa das 4,3-fache seiner ursprünglichen Länge unter Orientierung der Molekellketten, seiner bleibenden Verformung unter Einwirkung von kochendem Wasser und gleichzeitiger starker Spannung ähnelt das Perlon U weitgehend den Superpolyamiden.

Außer Igamid U bzw. Perlon U können noch folgende Typen technische Bedeutung erlangen:

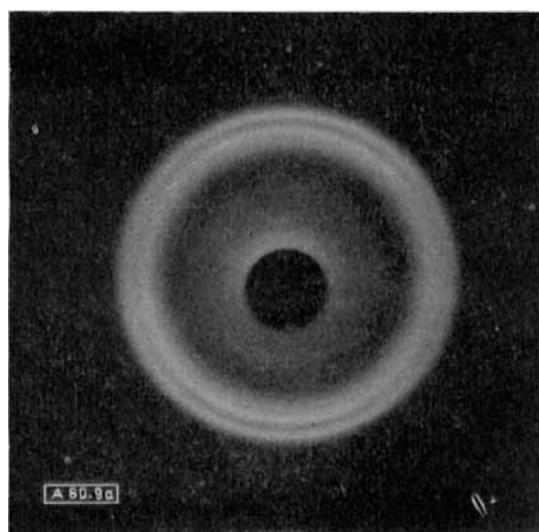
Das Polyurethan aus dem 1,4-Butan-diisocyanat + 1,4-Butylenglykol: es besitzt den Vorteil eines um 12° höheren Schmelzpunktes (Fp. 194°) und würde auch billiger herzustellen sein, wenn es gelänge, das 1,4-Butandiisocyanat in reinster Form herzustellen.

Lineare Mischpolyurethane

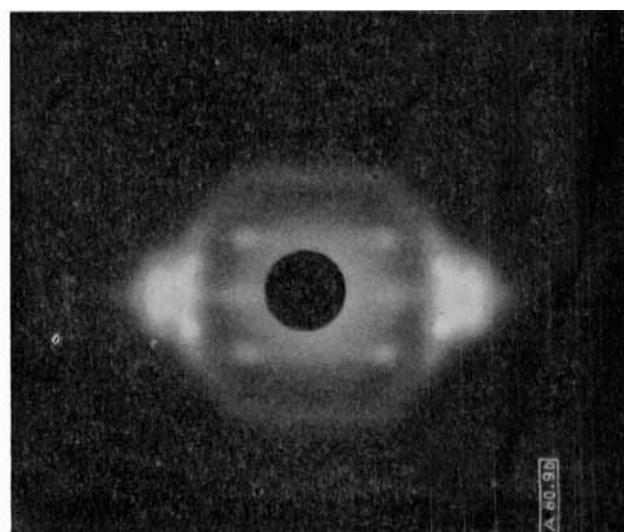
Von den einheitlichen Polyurethanen unterscheiden sich die Mischpolyurethane¹³⁾, die unter Verwendung eines Gemisches verschiedener Glykol- und/oder Diisocyanat-Komponenten hergestellt werden können, durch ihre erheblich besseren Löslichkeiten z. B. in Chlorkohlenwasserstoffen, sogar schon in der Kälte, einen niedrigeren Schmelzpunkt, einen sehr großen thermoplastischen Bereich, größere Weichheit und bessere Verträglichkeit mit Weichmachern.

Sie sind damit die gegebenen Materialien zur Herstellung von Filmen, Folien und Lederaustauschstoffen.

¹³⁾ Die Bearbeitung dieser Typen lag im wesentlichen bei den Herren: W. Lehmann, H. Rinke u. M. Conrad.



a) im unorientierten Zustand



b) im orientierten Zustand

Bild 8
Rontgendiagramme von Igamid U

Ein Polyurethan, in dem nur 10 Mol % des Butylenglykols durch Methyl-1,6-hexandiol (aus dem Gemisch der isomeren Methyladipinsäuren hergestellt) ersetzt sind, ist thermoplastischer und infolgedessen auch leichter verspritzbar als das einheitliche Material. Es soll als Igamid U M auf den Markt kommen.

Im großen und ganzen ist es gleichgültig, welche Glykole man in Mischung mit dem billigen 1,4-Butylenglykol zusammen addiert. Als Lederaustauschmaterial wurde bereits Igamid UL aus 1 Mol 1,6-Hexandiisocyanat + ½ Mol 1,4-Butylenglykol + ½ Mol Methylhexandiol in technischem Maßstab hergestellt. Ein Mischpolymerisat mit ganz ähnlichen Eigenschaften ist beispielsweise aus ½ Mol 1,4- + ½ Mol 1,6-Diisocyanat und 0,8 Mol 1,4-Butylenglykol + 0,2 Mol Methylhexandiol aufgebaut.

Igamid UL ist ein sehr weiches, bis zu einem K-Wert von etwa 75 in Chloroform-Methanol-Gemischen leicht lösliches Material. In vielen seiner Eigenschaften ist es dem Blank-Leder erheblich überlegen.

	ULW 15	ULW 25	6 A ¹⁴⁾ 33% Weichmacher
Reißfestigkeit kg/cm ²	440	340	250
Dehnung	400 %	400 %	250 %
Stichausreißfestigkeit kg/mm	13	10	10
Weiterreißfestigkeit kg/mm	5,5	4	4,5
Kältefestigkeit (Kälteschlag)	—25°	—25 → -30°	—25°
Steifigkeit (m kg/cm ²)	+ 40°	3,6	4,3
	+ 20°	9,0	5,9
	0°	16,9	8,9
	— 20°	33,7	23,0
			42,4

Tabelle 3

Durchschnittswerte für Igamid ULW 15, ULW 25 und 6 A

Die Marken Igamid ULW 15 und ULW 25 enthalten noch den Zahlen entsprechende Prozentsätze an Weichmacher (Gemisch aus Benzolsulfomethyl- und Butylamid = Dellatol).

Die technische Herstellung der Mischpolyurethane gestaltet sich sehr einfach. In einem heizbaren Kneter wird das Glykolgemisch vorgelegt und solange das Diisocyanat zugegeben, bis eine hochzähe Schmelze mit dem K-Wert etwa 100 entstanden ist. Außerdem ist ein geringer Zusatz von Antioxydantien von Vorteil. Kurz vor Erreichen des Endzustandes gibt man zweckmäßig noch die entsprechenden Weichmachermengen oder Füllstoffe zu. Die noch heiße, völlig farblose Schmelze wird durch einen Kalander gezogen und als „Rohfell“ in den Handel gebracht.

Diese höhermolekularen UL-Typen sind ohne Zweifel schon geringfügig vernetzt. Trotzdem lassen sie sich aber unter Steigerung ihrer Festigkeitseigenschaften noch kalt recken.

Die Mischpolyurethane mit den K-Werten 90–100 stellen für Lederaustauschzwecke das Optimum dar; ihre Molekulargewichte sind wesentlich höher als die der Mischpolyamide. In der Polyamidreihe lassen sich derartige große Moleküle nur durch Nachbehandeln mit Formaldehyd¹⁵⁾ oder Diisocyanaten¹⁶⁾ erzielen.

Dem (nicht mit Diisocyanaten nachbehandelten) Igamid 6 A-Leder sind die Polyurethanleder in der Reißfestigkeit, in der Weichheit und vor allem in der Unempfindlichkeit gegenüber extremer Trockenheit und dem sogenannten Faulbruch, der bei der Warmwasserlagerung entsteht, überlegen. Die Kältefestigkeit beträgt auch bei den UL-Typen nur ca. —25 bis —28°, eine Eigenschaft, die noch nicht ganz für alle Zwecke befriedigt. Eine Orientierung des Ledermaterials bringt zwar noch eine geringe Verbesserung der Kältefestigkeit mit sich. Ein Nachteil aller Polyurethan- und Polyamidleder ist ihr geringes Füllvermögen. Bereits mehr als 10% Füllstoff bewirken einen starken Abfall der mechanischen Werte.

Auch unter Verwendung anderer Glykole, wie z. B. Thiodiglykol, 1,5-Pentandiol, linearen Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren + Glykolen mit endständigen OH-Gruppen lassen sich wertvolle Typen herausarbeiten. Das kältebeständigste Mischurethan unter Erhalten der sonstigen guten Eigenschaften

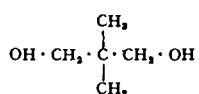
¹⁴⁾ Igamid 6 A ist ein Mischkondensat aus Caprolaktam und Adipinsäure-Hexamethylen diamid.

¹⁵⁾ Dupont, A. P. 2177637 v. 9. 1938.

¹⁶⁾ DRP. 750427, I. G. Lu./Le. v. 1. 1942.

wurde bis jetzt unter Mitverwendung von $\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (aus Tetrahydrofuran) erhalten.

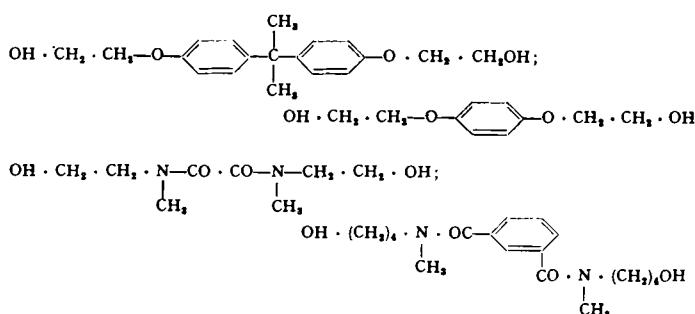
Mischpolyurethane, die mehr als drei Komponenten, besonders solche die



enthalten, zeigen in vielen Fällen im Temperaturbereich von 10° bis ca. 60° ausgesprochen kautschukelastische Eigenschaften.

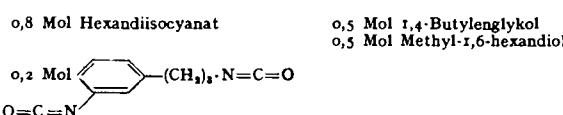
Ganz allgemein läßt sich von den Mischpolyurethanen sagen, daß je mehr Komponenten zu ihrem Aufbau verwendet werden, d. h. je unregelmäßiger ihre Struktur wird, umso stärker auch ihre Festigkeitswerte absinken.

Die Mitverwendung aromatischer und alzu „starrer“ Komponenten, wie z. B.



oder aromatischer Diisocyanate hat eine Verminderung der Kältebeständigkeiten zur Folge.

Ob sich auf dem Folien- und Filmgebiet die spröderen Polyurethanfolien (geringere Stoßfestigkeit) gegenüber der ausgezeichneten Lyafol-Folie (gerecktes Polycaprolactam) werden durchsetzen können, ist bis jetzt wenig wahrscheinlich. – In dem Mischpolyurethan aus



liegt ein filmbildendes Material vor, das für einige Stoffe besonders undurchlässig ist.

Es ist nicht möglich im Rahmen dieses Übersichtsreferates auf die zahlreichen speziellen Verarbeitungs- und Anwendungsv erfahrens der Polyurethane einzugehen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß eine ganze Reihe schwieriger und neuer Probleme auftauchten, wie beispielsweise die Herstellung von Polyurethanen mit bestimmten K-Werten, die Stabilisierung des Materials in der Schmelze gegen Weiterpolymerisation und Abbau, die Schwierigkeiten beim Verstrecken, die Herstellung der Diisocyanate u. a. m. Vielfach mußten neue Charakterisierungsmethoden, neue Weichmacher, Stabilisierungsmittel, Verarbeitungsmethoden usw. geschaffen werden.

Patentlage

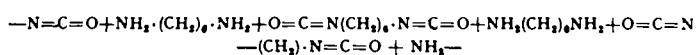
In der Herstellung der Polyurethane und in ihrer Verwendung auf dem Folien- und Kunststoffgebiet sind wir von den *Dupont*-schen Polyamid-Schutzrechten völlig unabhängig. In ihrer Verarbeitung auf Seide und Borsten ist es uns in Zusammenarbeit mit den I. G. Werken Dormagen und Wolfen gelungen, patentunabhängige Verarbeitungsverfahren aufzufinden.

Die Patentlage in USA. war bis zu Kriegsbeginn noch ungeklärt. „*Dupont*“ hat nämlich, nachdem wir dieser Firma bereits im Jahre 1938 Mitteilung von unseren Arbeiten gemacht haben, ebenfalls auf dem Diisocyanatgebiet gearbeitet und seitdem laufend Anmeldungen entnommen¹⁷⁾. Nach dem Kriege brachte auch „*Dupont*“ Diisocyanate in den Handel¹⁸⁾.

¹⁷⁾ *Dupont* Ser. No. 275539 v. 5. 1939 = Dtsch. Anm. I. 68130 v. 10. 1940.
¹⁸⁾ Siehe Chem. Engng. News Edit. Nov. 1946, S. 3098–99.

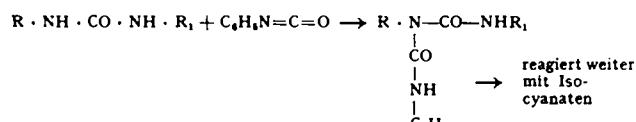
Polyharnstoffe

In Analogie zu den Polyurethanen setzten wir auch langkettige, aliphatische, primäre Diamine mit aliphatischen Diisocyanaten um. Wir erhielten aber nicht die erwarteten linearen Polyharnstoffe.

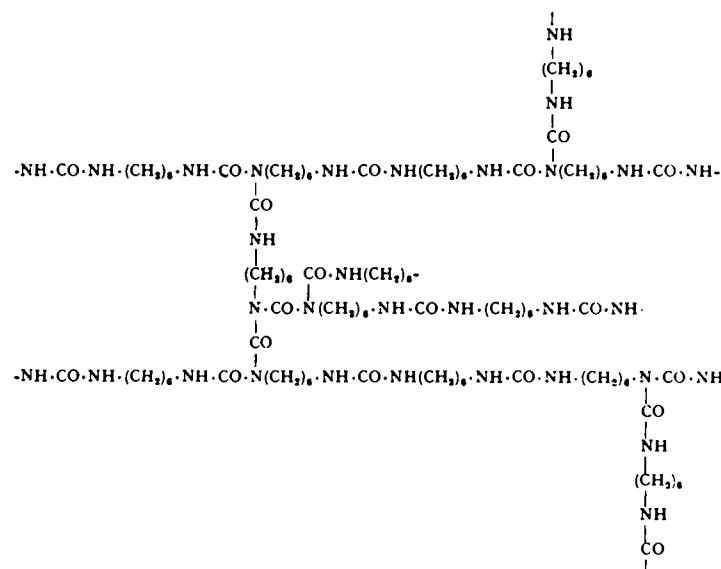


$$-\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)_6\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)_6\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)_6\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}-$$

sondern meistens nur unschmelzbare und hydrophile Polymere, die im Schmelzspinnprozeß nicht verarbeitet werden können und die demnach auch für die übrige Kunststoffchemie praktisch ausscheiden. — Im Laufe der Arbeiten stellte es sich nun heraus¹⁹⁾, daß auch die Harnstoff-Gruppe als solche mit Isocyanaten unter Bildung biuret-ähnlicher Körper zu reagieren vermag, z. B.:



und daß demzufolge aus Diaminen oder H_2O + Diisocyanaten niemals die linearen, sondern immer nur stark vernetzte Polyharnstoffe entstehen.



Hingegen erhält man aus Glykolen unter Mitverwendung von sekundären aliphatischen Diaminen²⁰⁾, z. B. Diisopropyl-1,6-hexadiamin oder $\text{RNH} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{OH}$, nach dem Lösungsmittelverfahren thermoplastische, d. h. ziemlich weitgehend lineare Polyharnstoffurethan-Gemische, was wohl in erster Linie sterisch bedingt sein dürfte (größerer Abstand der Polyharnstoff-Ketten). Aber auch diese werden nach einiger Zeit unlöslich. Jedoch sollen aus Diisocyanaten + Hydrazin brauchbare Fasern erhalten werden²¹⁾.

Vernetzte Polyurethane

Desmophen-Desmodur-Lacke

Die linear aufgebauten Polyurethane sind praktisch alle Thermoplasten, also in der Hitze oder mit Lösungs- bzw. Weichmachungsmitteln verform- und verarbeitbar. Läßt man jedoch Diisocyanate auf Verbindungen mit mehr als zwei reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie z. B. auf Glycerin, Acetylcellulose, Polyester mit freien Hydroxyl-Gruppen, Polyvinylalkohol usw. einwirken, so entstehen 3-dimensionale Makromoleküle, die sowohl in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich als auch unschmelzbar sind. Als solche sind sie für die Kunststoffchemie nur sehr beschränkt verwertbar. (Gießharze und nur mit spanabhebenden

¹⁹⁾ *Nordt u. Delfs, Anmeldung J. 77604.*

Mit einer Startmoleköl Harnstoff oder einem Mol $\text{H}_2\text{O} +$ beliebiger Moleköl Monoisocyanate lassen sich also stark verzweigte Polyharnstoffe herstellen. — *Lieser u. Gehlen* Liebigs Ann. Chem. 556, 127 [1944], die die Herstellung von linearen Polyharnstoffen aus den Diaziden, die intermediär in Disocyanate übergehen, beschreiben, ist diese Beobachtung entgangen.

²⁰) I. 72830 v. 7. 42. *W. Lehmann, O. Bayer, H. Rinke.*
²¹⁾ I. 72834 v. 3. 42. *M. Wöhlgens (I. G. Darmstadt).*

¹¹⁾ I. 74534 v. 3. 43. *M. Wohlrap* (I. G. Dormagen) u. später auch Phrix-Konzern.

Werkzeugen bearbeitbar). Will man daher diese praktisch verwerten, so muß man die Addition von Diisocyanaten an Polyoxy-Verbindungen während des Fertigungsprozesses vor sich gehalten lassen. Auf den Anwendungsbereichen Lacke und Preßmassen müssen also die beiden Komponenten entweder auf dem zu überziehenden Gegenstand oder unter bleibender Verformung unter Druck und Hitze miteinander in Reaktion treten^{22).}

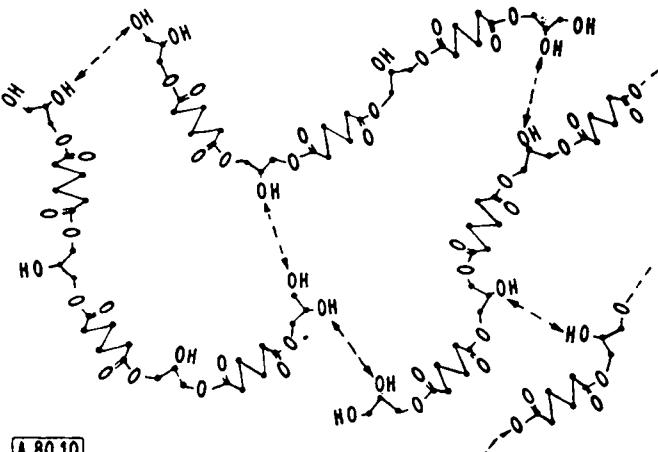


Bild 9

Das Vernetzungsschema von Desmophen – Desmodur macht die ungewöhnliche Variationsbreite des neuartigen Polyadditionsverfahrens sehr anschaulich.

Ein Isocyanatlack wird z. B. durch Lösen eines geeigneten Polyalkohols und eines Diisocyanates etwa im Verhältnis 4:3 der OH- und Isocyanat-Gruppen in einem hydroxylgruppen-freien Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz von Pigmentstoffen, hergestellt. Eine derartige Lacklösung wird dann aufgespritzt und durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 160° eingearbeitet. Dabei entsteht ein völlig unlöslicher und völlig unschmelzbarer Lacküberzug, dessen chemische Widerstandsfähigkeit, Elastizität und Härte man je nach der Verwendung von überwiegend aliphatischen oder aromatischen Komponenten beliebig einstellen kann^{24).}

Selbstverständliche Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist natürlich, daß die Reaktionskomponenten bei gewöhnlicher Temperatur nicht schon vorzeitig miteinander reagieren, da sonst die Lacklösungen verquallen. Diese Forderung wird von einigen trüger reagierenden Diisocyanaten befriedigend erfüllt. Die frisch hergestellten Lösungen sind je nach den Bedingungen und den Ausgangsmaterialien viele Stunden, oft sogar tagelang, haltbar, besonders dann, wenn man Katalysatoren wie org. Basen, Alkali, Schwermetallsalze und Wasser sorgfältig ausschließt.

Es wurde nun weiterhin beobachtet, daß äthergruppen-haltige Verbindungen, wie z. B. Cellulose-Derivate, die Polyaddition verzögern. Andere Stabilisatoren sind z. B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe und gewisse sauer reagierende Verbindungen, wie Thiobarnstoffe, Cyanessigsäureester usw.

Von den weit über 100 im Laboratorium dargestellten Diisocyanaten sind die in Tabelle 4 folgenden brauchbar und technisch herstellbar.

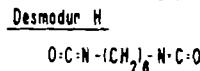
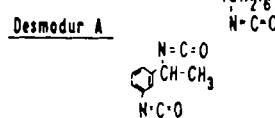
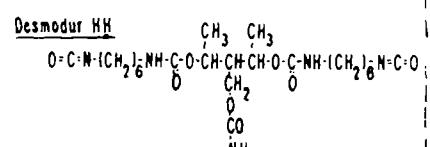
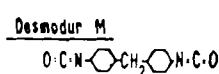
Zur Bestimmung der Äquivalente haben wir die „Isocyanatzahl“ eingeführt. Sie gibt an, wieviel g N=C=O-Gruppen in 100 g Substanz enthalten sind. Ihre Bestimmung erfolgt durch eine 1-n-Diisobutylamin-Lösung in Chlorbenzol. Das nicht umgesetzte Amin wird mit HCl zurücktitriert. (G. Spiegelberger).

Am reaktionsfähigsten ist Desmodur 15. Die Reaktionsfähigkeit nimmt ab etwa in folgender Reihenfolge: 15, C, T, H, X, M – das reaktionsträgste Diisocyanat ist S.

11) DRP. 756058 v. 3. 1940, *W. Bunge, O. Bayer, S. Petersen, G. Spielberger* (= F. P. 876285), und zahlreiche Zusatz-Anmeldungen.

*) Desmophen = Handelsbezeichnung für die Polyoxy-Verbindungen. Desmodur = Handelsbezeichnung für die Diisocyanate.
**) Die Bearbeitung des 1. Angriffspunktes ist im wesentlichen das Verdienst der

24) Die Bearbeitung des Lackgebietes ist im wesentlichen
Herren W. Bunge, R. Hebermehl u. Cürtin.



Desmodur O - polymerisiertes Desmodur H

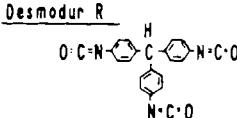
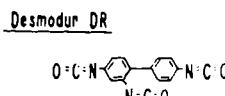
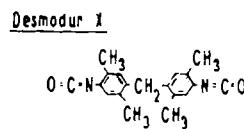
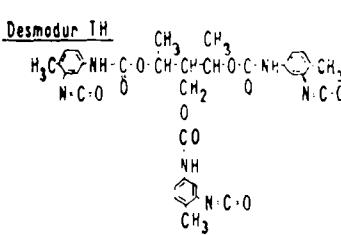
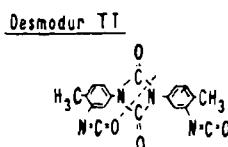
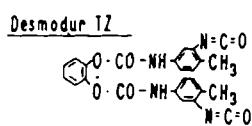
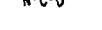
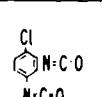
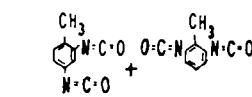


Tabelle 4
Brauchbare und technisch herstellbare Diisocyanate



primären C) sind ganz erheblich reaktionsträger, die Reaktionsfähigkeit der Isocyanat-Gruppe am sekundären Kohlenstoffatom ist noch weiter eingeschränkt (Cyclohexyl) und am reaktionsträgeren (ohne Rücksicht auf das Haft-C-Atom) sind solche, die Äther- oder Sulfid-Brücken in der Molekel enthalten.

Infolgedessen ist auch in dem Desmodur A und dem Diisocyanat aus Hexahydrobenzidin die Reaktionsfähigkeit der beiden Isocyanat-Gruppen sehr verschieden; auch im Toluyl-2,4-Diisocyanat ist die 4-ständige Isocyanat-Gruppe reaktionsfreudiger als die sterisch behinderte o-ständige.

Schon diese kleine Auswahl erlaubt die verschiedenartigsten Anwendungen und Abstufungen in der Reihenfolge der zu addierenden Gruppen.

Es sei hier eingeschaltet, daß alle Verbindungen, die durch Alkalimetall ersetzbare H-Atome tragen, an Isocyanat-Gruppen addiert werden können.

Weitaus am reaktionsfreudigsten ist die primäre NH_2 -Gruppe, so daß ihre Umsetzungen mit Isocyanaten sogar in wässriger Lösung oder Emulsion praktisch quantitativ durchgeführt werden können. Dann folgen: H_2O , Alkohole, Carbonsäuren, die Harnstoff-Gruppierung, Phenole, aktive Methylen-Gruppen, oder mit anderen Worten: schon von den Alkoholen ab müssen alle Isocyanat-Umsetzungen völlig wasserfrei erfolgen.

Als weitere reaktionsfähige Gruppen seien genannt: Mercapto-, Carbon-amid- und Sulfonamid-Gruppe, ferner die Oxime, Formaldehyd und HCN.

Die Diisocyanate mit relativ hohem Dampfdruck, wie H und T, sind physiologisch sehr unangenehme Stoffe²⁵⁾, da sie stark tränenerregend wirken und bei manchen Personen asthmatische Beschwerden hervorrufen, ohne allerdings Folgen zu hinterlassen²⁶⁾. Aus diesen Gründen wurden die völlig geruchlosen und

²⁵⁾ S. ausführl. Bericht Gewerbehygien. Laboratorium Prof. Gross, I. G. Elberfeld.

²⁶⁾ Geringe Mengen Ammoniak in der Luft zerstören sofort die verdampften Diisocyanate.

physiologisch einwandfreien Desmodure TH, HH, TZ und TT geschaffen.

TH, das technisch wichtigste wird hergestellt durch Addition von 3 Mol Toluylendiisocyanat an 1 Mol Hexantriol²⁷⁾. Es stellt ein kolophoniumähnliches Harz ohne Dampfdruck dar, das in Essigester leicht löslich ist.

Aus der Reihe der geeigneten oxygruppen-haltigen Verbindungen haben sich oxygruppen-haltige Polyester als besonders wertvoll erwiesen. Folgende Typen sind bis jetzt in den Handel gekommen:

	Kombination mit Desmodur:
Desmophen 1200 = Polyester aus 3 Mol Adipinsäure + { 1 Mol Triol*) { 3 Mol Butylenglykol	hochelastisch
Desmophen 1100 = Polyester aus 13 Mol Adipinsäure + { 2 Mol Triol { 3 Mol Butylenglykol	
Desmophen 900 = Polyester aus 13 Mol Adipinsäure + 4 Mol Triol	
Desmophen 800 = Polyester aus 2,5 Mol Adipinsäure } + 4 Mol Triol { 0,5 Mol Phthalsäure }	
Desmophen 300 = Kondensationsprodukt aus 1 Teil Desmophen 900 + 1 Teil Xyloformaldehydharz	
Desmophen 200 = Polyester aus 1,5 Mol Adipinsäure } + 4 Mol Triol { 1,5 Mol Phthalsäure }	sehr hart

*) Triol := Glycerin, Hexantriol, Trimethylolpropan usw.

Tabelle 5
Zusammenstellung der wichtigsten Desmophene
(Die OH-Zahl liegt zwischen 130—325, d. h. 4—10 g OH in 100 g Substanz).

Die Desmophene mit den niedrigen Zahlen ergeben harte und die mit den höchsten Ziffern weiche und z. T. sogar kautschukelastische Überzüge. Ganz allgemein kann man sagen, daß eine geringere Vernetzung und die Verwendung rein linearer Ausgangsmaterialien hochelastische und weiche, und andererseits eine stärkere Vernetzung und oder die Verwendung starrer, d. h. im wesentlichen aromatischer Bausteine harte bis spröde dreidimensionale Polyurethane liefern.

Aus der riesigen Fülle der billig herstellbaren Polyoxy-Verbindungen haben sich weiterhin folgende besonders bewährt: OH-Gruppen-haltige Mischpolymerate niederer Viskosität, wie z. B. ein verseiftes Mischpolymerat aus 80% Vinylchlorid + 20% Vinylacetat vom K-Wert ca. 30, Acrylsäurebutylester-vinylchlorid-mischpolymerat teilweise mit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ umgesetzt, Glyptalharze, Alkydale, Ricinolsäurepolyester; OH-Gruppen-haltige Phenolharze, wie die Luphene; Benzylcellulose, Cellit; Kondensationsprodukte aus Polyester + sauerstoff-reichen Xyloformaldehydharzen.

Die Desmophene und Desmodure werden in Essigester-Lösung oder in Gemischen mit Aromaten angewandt²⁸⁾ und addieren auf der zu lackierenden Unterlage entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 150°, wobei die in der Hitze eingebrannten Lacke im allgemeinen etwas bessere Eigenschaften aufweisen. Es steht jetzt fest, daß man mit ihrer Hilfe Lacke mit seither nicht bekannten Eigenschaften herstellen kann.

Auf Grund eingehender jahrelanger Prüfungen besitzen sie folgende Vorteile:

1. gegenüber den Alkydallacken lassen sie sich bei erheblich niederen Temperaturen z. T. sogar schon bei Zimmertemperatur „einbrennen“ und kommen daher auch für eine bisher in dieser Qualität nicht ausführbare Lackierung von hitzeempfindlichen Materialien wie Papier, Textilmaterialien, Leder, Holz, Gummiwaren, Kunststoffen usw. in Frage.
2. Sie besitzen eine Variationsbreite in den Eigenschaften, z. B. Elastizität, wie sie durch andere Lacke nicht zu erzielen ist.
3. Sie zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Haftfestigkeit auf der Unterlage und durch einen sehr hohen Glanz, Porenlichkeit und damit Gasundurchlässigkeit aus und sind in den meisten Fällen sehr kältebeständig

²⁵⁾ Anm. I. 72821 v. 24. 7. 1942, W. Bunge u. O. Bayer.

²⁶⁾ Lackansatz: { 40 T. Desmophen 1100 { 20 T. Äthylacetat { 20 T. Butylacetat { 20 T. Toluol werden mit 90 T. Desmodur T. H. in 50%iger Äthylacetat-Toluol-Lösung gemischt. Der Lack trocknet nach etwa 3 h auf und ist nach 4—5 Tagen völlig durchgehärtet.

(-40 bis -60°). Ihre Wasserfestigkeit (25-50% der Quellbarkeit hochwertiger Lacke), Pigmentbindevermögen, Wetterbeständigkeit und Lösungsmittel- und Alkalibeständigkeit sind hervorragend (z. B. beständig gegen heißes Trikresolphosphat, Chlorkohlenwasserstoffe).

4. Ihr Körpergehalt ist ein sehr hoher (Einsparung von Arbeitsgängen und Lösungsmitteln.)

5. Da die Diisocyanatgruppen mit allen beweglichen Wasserstoffatomen, die ja die elektrische Leitfähigkeit bedingen, reagieren, weisen die Diisocyanatlacke einen hohen elektrischen Widerstand (spez. Widerstand 10¹⁵-10¹⁶ Ohm x cm) und auch eine außergewöhnliche Kriechstromfestigkeit auf, was für die Herstellung von Kabellacken und Elektroisolierpapieren von besonderer Bedeutung ist.

Nachteilig für das neue Lackierungsverfahren sind:

1. die geringe Haltbarkeit der fertigen Lacklösungen. Sie müssen an einem Tag verarbeitet werden.

2. die Verwendung von hydroxylgruppen-freien Lösungsmitteln, deren Auswahl beschränkt ist, und der völlige Ausschluß von Wasser.

3. die physiologisch unangenehme Wirkung der niedermolekularen Diisocyanate.

4. die Schwierigkeiten, Gefäße, Spritzpistolen und Pinsel zu reinigen.

5. der bisweilen höhere Preis der neuen Stoffe.

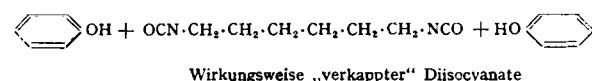
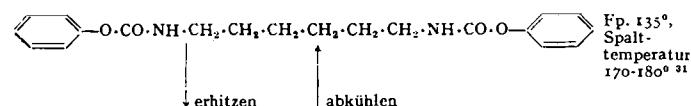
In den Jahren 1942-1944 wurden bis zu 40 t pro Monat Desmophen-Desmodur (T) hergestellt. Sie fanden Verwendung in erster Linie zu Verklebungen, weiterhin zur Herstellung von korrosionsbeständigen Überzügen auf Leichtmetall, Lackieren von stark witterbeanspruchten Holzteilen, zur Herstellung von witterfester Kleidung, zum Säureschutz von Hölzern, zum Imprägnieren von Ankerwicklungen, von Pappe und Metallgeweben, die so hochwertige Dichtungen gegen Wasser, Alkohol, Öl, siegendes Chlorbenzol und sogar Phenol ergeben.

Infolge der unübertroffenen Loxfestigkeit der Desmophen-Desmodur-Kombinationen war die Anfertigung von 100000 Gas-schutzplanen aus gekrepptem Papier + Desmophen 1100 + 1200 + T in Auftrag gegeben worden.

Große künftige Anwendungsgebiete liegen im Schiffsanstrich, Apparateschutz, Lackleder, Verbundglas und insbesondere in der Elektrotechnik und Textilausrüstung.

Isocyanat-Abspalter (Verkappte Isocyanate²⁹⁾).

Die große Reaktionsfähigkeit der Isocyanat-Gruppe und ihre Zersetzung durch H₂O warfen sehr frühzeitig das Problem auf, ob es nicht möglich sei, diese irgendwie zu stabilisieren. - So war z. B. bekannt, daß Phenylurethane sich in der Hitze in Isocyanate + Phenol spalten und daß offenbar Temperaturgleichgewichte bestehen. Es mußte also möglich sein, diese zugunsten des Zerfalls zu verschieben, wenn Verbindungen zugegen sind, die stabilere Addukte mit der Isocyanat-Gruppe ergeben, wie z. B. aliphatische Amine oder Alkohole. Dieser Gedanke ließ sich in der Tat sehr vielseitig realisieren durch Auffindung von relativ leicht spaltbaren Addukten (verkappte Isocyanate oder „Isocyanat-Abspalter“³⁰⁾).



Ähnliche leicht spaltbare Addukte lassen sich aus Diisocyanaten und Phenylmethylpyrazolon, Diphenylamin, Oximen, Caprolactam und ähnlichen herstellen.

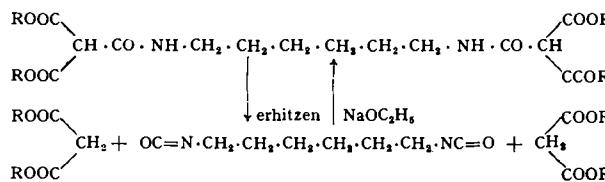
Auch eine andere Körperlasse ist für den gleichen Zweck verwendbar. Es sind dies die Addukte aus Diisocyanaten und Ma-

²⁹⁾ Die Bearbeitung dieses Gebietes lag im wesentlichen bei den Herren S. Petersen (Lev.) und P. Schlick (I. G. Lichtenberg).

³⁰⁾ Die Abspaltherung eines Diisocyanat-Adduktes läßt sich bequem prüfen. Dieses wird zusammen mit sec. Celluloseacetat gelöst, auf Glas aufgegossen und festgestellt, bei welcher Temperatur der Cellulitfilm unlöslich geworden ist.

³¹⁾ I. 64524 v. 5. 1039, P. Schlick (Lichtenberg).

lonester, Acetessigester und Acetylaceton, z. B.



die ebenfalls beim Erhitzen zurückspalten.

Addukt aus 2 Mol Malonsäurediäthylester + Hexandiisocyanat

Fp 121°, Spalttemperatur 130-140°;

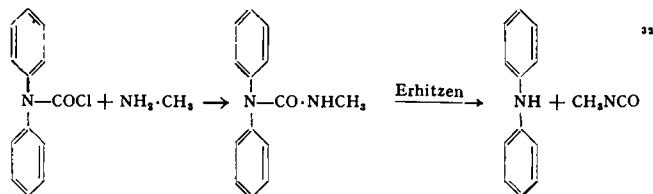
Addukt aus 2 Mol Acetessigester + Hexandiisocyanat Fp 82°,

Spalttemperatur ~ 140°;

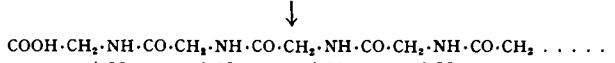
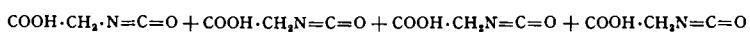
Addukt aus 2 Mol Acetylaceton + Hexandiisocyanat Fp 143°,

Spalttemperatur ~ 150°.

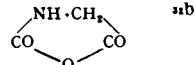
Da sich das Diphenylharnstoffchlorid besonders leicht herstellen und sich mit Basen umsetzen läßt, verfügt man jetzt über eine bequeme Laboratoriumsmethode ohne direkte Verwendung von COCl₂ zur Herstellung der niedrigsiedenden und bisher sehr schwierig zugänglichen Monoisocyanate, z. B.



Auf diesem Verfahren kann man auch eine recht interessante Polypeptid-Synthese aufbauen. Die analoge Umsetzung mit NH₂-CH₂-COOH liefert beim Erhitzen wahrscheinlich intermediär das OCN-CH₂-COOH, das sofort mit weiteren Molekülen unter CO₂-Entwicklung und Polypeptid-Bildung reagiert^{32a)}.

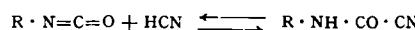


Auch das Leuchssche



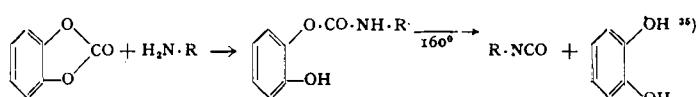
lagert sich vielleicht beim Erhitzen zunächst in die Isocyanatessigsäure um und geht dann in gleicher Weise in die Polypeptide über.

Ganz allgemein läßt sich sagen, daß alle Addukte an Isocyanate um so leichter spaltbar sind, je saurer die angelagerte Verbindung ist. Am thermoinstabilsten ist wohl das Addukt von HCN an Diisocyanate (in Gegenwart von wenig Pyridin hergestellt). Es spaltet bereits schon bei etwa 120° wieder auf³³⁾.



Leider dürfte die Giftigkeit des HCN die Anwendung dieses Abspalters mit dem kleinsten „Ballast“ in der Praxis erheblich einschränken.

Über sich durch Dimerisierung selbst stabilisierende Isocyanat-Gruppen (Desmodur TT) s. Seite 267. Einen alkalilöslichen Abspaltherer erhält man aus Brenzcatechincarbonat + primären Aminen³⁴⁾.



Für die Zwecke der Textilveredlung besonders geeignete Isocyanatabspaltherer sind die wasserlöslichen Addukte aus Bisulfit und Diisocyanaten³⁵⁾. Bei Anlagerungsversuchen von Isocyan-

³²⁾ Verfahren I. 68254 v. 11. 1940, I. G. Uerdingen.

^{32a)} D.R.P. 752 757, S. Petersen.

^{32b)} Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 857 [1906]; Freudenberg u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 537, 197.

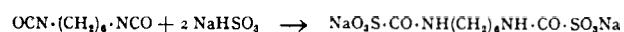
³³⁾ Ann. I. 73 781 v. 12. 1942, S. Petersen.

³⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 300, S. 143.

³⁵⁾ Ann. I. 71 744 v. 3. 1942, S. Petersen u. O. Bayer.

³⁶⁾ Darstellung: I. 74109 v. 1. 1943, S. Petersen. Anwendung: I. 74872 v. 4. 1943, S. Petersen u. Kleist.

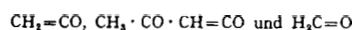
ten an Formaldehydbisulfit wurde gefunden, daß sich wäßriges Bisulfit glatt an Diisocyanat wahrscheinlich nach folgendem Reaktionsvorgang



anlagert.

Derartige Verbindungen sind gut krystallisiert, in Wasser löslich und erlauben zum ersten Mal einwandfreie Isocyanat-Umsetzungen in wäßriger Lösung durchzuführen. Beim Erwärmen mit basischen Verbindungen reagieren die Bisulfit-Verbindungen schon zwischen 40–50° unter Harnstoff-Bildung. Beim Aufkochen der wäßrigen Lösung zersetzen sich die aromatischen Derivate unter Kohlensäure-Entwicklung. Die Bisulfit-Addukte aus aliphatischen Isocyanaten sind erheblich beständiger z. T. sogar kochbeständig. Zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen-haltigen Materialien sind alle nicht geeignet, da sie nach der Rückspaltung zuerst mit dem Wasser reagieren.

Nachdem sich jetzt unsere Kenntnisse von der Additionsfähigkeit der Isocyanat-Gruppe erheblich erweitert haben, ist es interessant festzustellen, wie weitgehend doch die Analogien zum



sind. Allerdings ist es uns noch nicht gelungen, Isocyanate an Doppel- und Dreifach-Bindungen zu den entsprechenden Carbonsäureamiden anzulagern.

Die „verkappten Diisocyanate“ besitzen den großen Vorteil, daß ihre Lackansätze unbegrenzt haltbar sind. Ja, man kann sogar hydroxylgruppen-haltige Lösungsmittel mitverwenden, da diese meist vorher verdampfen, ehe die Rückspaltung zum Diisocyanat eintritt³⁷⁾. Dagegen tauscht man den Nachteil einer höheren Einbrenntemperatur ein und die oft weniger angenehme Tatsache, daß Spaltstücke auftreten. Mit den Abspaltern kann man allerdings die Vernetzung besser bis zu einem bestimmten Grad treiben, als mit freien Diisocyanaten, da keineswegs die völlig vernetzten Polyurethane immer das Optimum darstellen.

Ein recht interessantes Produkt (elastisch, kratzfest und chemikalienbeständig) haben wir im Desmoflex³⁸⁾ geschaffen, das aus einem verseiften Mischpolymerisat (K-Wert ca. 35) aus 80 Tl. Vinylchlorid + 20 Tl. Vinylacetat besteht und dem zur Vernetzung 5% der Additionsverbindung aus 1 Mol Hexandiisocyanat + 2 Mol Acetessigester zugemischt sind.

Diese Mischung ist gegen Wasser und gegen Alkohol bis etwa 90° völlig beständig^{38a)}. Erhitzt man nun eine derartige Lackkomposition auf ca. 130°, so verdampft zunächst das Lösungsmittel, und dann tritt eine Spaltung in verdampfenden Acetessigester und in freies Diisocyanat ein, das sofort mit den freien OH-Gruppen des Bindemittels unter Vernetzung reagiert und einen unlöslichen Lacküberzug liefert.

Fernerhin kann man mit Hilfe der Diisocyanate auch eine unlösliche und unschmelzbare Acetatseide herstellen. Da Cellit aus alkohol-acetonischer Lösung versponnen wird, verwendet man zur Vernetzung auch hier die Diisocyanat-Abspalter, die beim Erhitzen des Fadens auf ca. 140°, wenn die reaktionsfähigen Lösungsmittel bereits verdampft sind, die Cellulose-Ketten untereinander vernetzen. Dieses Verfahren wurde während des Krieges gemeinsam mit der Aceta in orientierenden Versuchen durchgeführt³⁹⁾.

Die Gruppe der wasserlöslichen Abspalter eignet sich zum Hydrophobieren und zum Imprägnieren von Textilien, z. B. mit Hilfe der Fettisocyanat-Bisulfit-Addukte. Unter Mitverwendung reaktionsfähiger polyvalenter basischer Verbindungen lassen sich sehr variationsfähige Ausrüstungseffekte beliebiger Art erzeugen. Mit Erfolg können die Diisocyanat-Bisulfitabspalter auch zum Härteln von Gelatine in der Phototechnik benutzt werden. Das Addukt aus 1 Mol Toluylen-diisocyanat + 2 Mol Bisulfit, vernetzt Gelatine bereits bei 40°. Im Endeffekt erhält man eine schnellere Durchhärtung, Ausschaltung von durch Formaldehyd hervorgerufenen Nebenreaktionen und einen wärmeren Bildton⁴⁰⁾.

³⁷⁾ Anm. I. 72 804 v. 25. 7. 1942, S. Petersen u. a.

³⁸⁾ H. Kleiner u. O. Bayer.

^{38a)} Anm. I. 66 687.

³⁹⁾ Anm. I. 67 163 v. 6. 1940, S. Petersen u. P. Schlack.

⁴⁰⁾ Anm. I. 74 872 v. 4. 1943, S. Petersen u. Kleist.

⁴¹⁾ Anm. I. 66 946 v. 5. 1940 (= F. P. 873 780), H. Höchtl, S. Petersen, W. Bunge, O. Bayer (außerdem zahlreiche Spezialanmeldungen).

⁴²⁾ Abspalter sind hierfür nicht gut brauchbar, da ja die Spaltprodukte nicht entweichen können.

⁴³⁾ Naturngemäß muß aber mit der Erhöhung der Elastizität in allen Fällen

De-De-Preßmassen

Zur Herstellung neuartiger Preßmassen mischt man die Diisocyanat- und Polyoxykomponenten etwa im molaren Verhältnis der reaktionsfähigen Gruppen, gibt außerdem noch größere Mengen Füllstoffe wie Holzmehl usw. zu und läßt die Addition unter Druck und Hitze vor sich gehen⁴¹⁾. Meist tritt schon auf der Walze beim Vermischen Reaktion ein. Man war daher in der Praxis zunächst nur auf die Verwendung nicht flüchtiger, langsam reagierender oder hochschmelzender Diisocyanate (aus Dianisidin, Di-p-xylidinmethan) angewiesen, mit denen man recht beachtliche Resultate erzielt⁴²⁾. Bei Preßtemperaturen von ca. 140–160° und einer Preßdauer von 5–10 min. entstehen daraus Preßlinge, die bei höherer Temperatur zwar etwas thermoplastischer als ausgehärtete Phenoplaste, dafür aber diesen in einigen Eigenschaften überlegen sind. Ihre Hauptvorteile sind: Sehr hohe Alkalibeständigkeit, hoher elektrischer Widerstand von ca. 3–5 Mill. Megohm (gegenüber 20000 Megohm bei Bakeliten), hohe Kriechstromfestigkeit, auch in feuchtem Zustand, wesentlich leichtere Fließbarkeit als die Bakelitepreßpulver, was die Fertigung von Preßlingen bis zum dreifachen Gewicht der bis jetzt herstellbaren Phenol-Formaldehyd-Preßkörper gestatten würde, und ihre hohe Elastizität, die sich in einer erhöhten Schlagbiegefestigkeit äußert. Damit dürfte für Spezialzwecke das wichtige Problem der Schaffung des sogenannten „elastischen Bakelite“ zum Teil gelöst sein. Ähnlich wie auf dem Lackgebiet hat man auch hier die Möglichkeit, durch Verwendung vorwiegend aliphatischer Komponenten weiche und elastische Materialien und unter Heranziehung von vorwiegend aromatischen Ausgangsmaterialien härtere und sprödere Preßlinge zu erzeugen⁴³⁾. Sogar eine erhebliche Vereinfachung des Hitze-Druckfertigungsverfahrens scheint möglich zu sein: Sie besteht, ähnlich dem Brennen von Porzellan, darin, daß man die Preßmischungen kalt verformt und dann ohne Druck im Ofen „ausbackt“. Die Vernetzung verläuft derart schnell, daß keine Deformation und Maßänderung eintritt⁴⁴⁾.

Preßmassen aus	Schlagbiegefestigkeit (cm. kg/cm ²)	Biegefestigkeit (kg/cm ²)	kg/cm ² bei	Martens-Grad		
					1 T. Holzmehl	0,5 T. Desmodur
0,5 T. Desmophen +	1,12 Dodekan-diisocyanat	16	260	517 490	25° C	
	H	15	342	587 552	25° C	
	T	12,5	911	1215 1175	65° C	
800 Phenoplast	aus Dianisidin	13,5	1367	1590 1530	74° C	
	Schnitzel-Phenoplast	6	700	1300	125° C	
Typ S	Typ F ₂	12	600	1300	125° C	

Tabelle 6
Physikalische Eigenschaften

	De-De Mischung ⁴⁵⁾	Phenoplast Typ S ⁴⁶⁾
Wichte	1,34	(1,36 bis 1,4)
Schlagbiegefestigkeit	9 cm. kg/cm ²	(6)
Biegefestigkeit	800 kg/cm ²	(700)
Kerbzähigkeit	4 cm. kg/cm ²	(2)
Martens-Grad	105°	(125)
Oberflächenwiderstand	10 ⁴ MΩ	(100-100 000 MΩ)
Oberflächenwiderstand nach 1-täg. Wasserlag.	110 000 MΩ	
nach 46-täg. Wasserlag.	443 MΩ	(1)
Innerer Widerstand	10 ⁴ MΩ	—
Innerer Widerstand nach 1-täg. Wasserlag.	9000 MΩ	—

Durchschlagsfestigkeit: Weitgehend abhängig von Füllstoff; in jedem Fall um ein mehrfaches dem Phenoplast Typ S überlegen.

Wasseraufnahme nach 1 Tag 0,56%
nach 4 Tagen 1,23%

Kochprobe (1h Wasser 100°) ohne sichtbare Veränderung

Glutfestigkeit: Gütegrad = 2 Typ S = 3

Tabelle 7
Mechanische und elektrische Daten

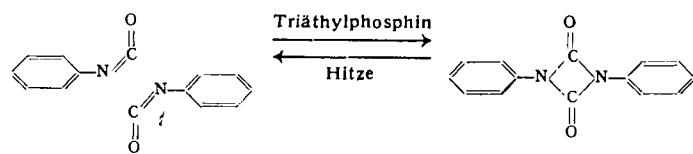
ein Absinken der Formbeständigkeit bei höherer Temperatur in Kauf genommen werden.

⁴⁵⁾ Anm. J. 69444 v. 4. 1941, W. Drosté u. H. Höchtl.

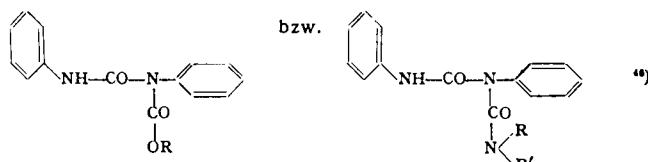
⁴⁶⁾ = 35 % De-De (22% Desmophen 900 + 13% Desmodur TT) + 65% Holzmehl.

⁴⁷⁾ Zu bemerken ist noch, daß Phenoplast Typ S einen höheren Harzgehalt (also geringeren Füllstoffanteil) besitzt, wodurch sich eigentlich die Vergleichszahlen noch weiter zuungunsten von Typ S verschieben würden.

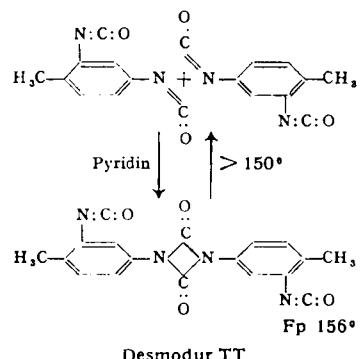
Die anfängliche Lagerunbeständigkeit der fertigen Mischungen konnte auf eine sehr elegante Weise behoben werden. Es war bekannt, daß gewisse reaktionsfähige aromatische Monoisocyanate sich beim Behandeln mit Triäthylphosphin zu einem Viererring zusammenlagern⁴⁷⁾, der bei gewöhnlichen Temperaturen gegen H_2O und Alkohole praktisch reaktionsträge ist



und sich beim Erhitzen wieder in Isocyanat-Gruppen zurückspaltet. Beim Erwärmen mit Alkoholen oder Aminen tritt Ringöffnung zu



ein. Löst man 2 Mol 2,4-Tolylendiisocyanat (2,6 bleibt unverändert) in Pyridin, so reagiert nur die 4-ständige Isocyanat-Gruppe und es scheiden sich alsbald mit 85%iger Ausbeute Kristalle der Konstitution⁴⁸⁾ ab:



Beim Vermischen dieses Desmodurs mit einem Desmophen könnten allenfalls nur die im Unterschluß vorhandenen Isocyanat-Gruppen mit den Oxy-Gruppen reagieren. Aber selbst wenn beim längeren Lagern völlige Addition eintrate, so würden nur unternetzte und damit noch thermoplastische Addukte entstehen. Erst beim Erhitzen auf ca. 160° spaltet dieser Viererring in zwei weitere Isocyanat-Gruppen auf, die dann sofort mit den restlichen noch vorhandenen Hydroxyl-Gruppen oder mit Wasser unter vollständiger Vernetzung ausreagieren (aus einer sich lösenden Vernetzungsstelle entstehen zwei neue Querverbindungen). Es ist nicht ausgeschlossen, daß z. T. auch nur Ringöffnung eintritt, wodurch ebenfalls eine zusätzliche Vernetzungsstelle entsteht.

Größere Anwendungsgebiete werden sich für die neuen Preßstoffe vor allem in der Elektrotechnik und infolge ihres ausgezeichneten Haftvermögens u. a. zur Herstellung von hochwertigen Schleifscheiben (in Konkurrenz zu Formaldehydpreßmassen unter Zusatz von Furfurol) herauschälen. Als Ersatz für die billigen Massenartikel aus Phenolharzen kommen die teureren De-De-Preßmassen nicht in Frage.

Aus der großen Zahl der billig zur Verfügung stehenden Polyoxy-Verbindungen haben wir auch die Vernetzung des Cel-lits eingehender untersucht, der sich mit Diisocyanaten ebenfalls in unschmelzbare und heiß aus der Form ausfahrbare Preßlinge überführen läßt. Den nicht zu umgehenden Weichmacherzusatz kann man im Endprodukt dadurch wieder zum Verschwinden bringen, daß man z. B. Weinsäureester verwendet, der sich beim Verpressen mit in die vernetzte Riesemoleköl einbaut⁵⁰⁾.

⁴⁷⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 246 [1871].

⁴⁸⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 246 [1871] u. J. org. Chem. 8, S. 230; Chem. Zbl. 1944, I, 1174.

⁴⁹⁾ I. 74093 v. 1. 1943, K. Taube u. M. Conrad.

⁵⁰⁾ S. Petersen u. O. Bayer.

⁵¹⁾ Dieser eigenartige Reaktionsmechanismus konnte aufgeklärt werden. Die reaktionsträgeren aliphatischen Isocyanate gestatteten ein Carbon-säure-Carbaminsäureanhydrid-Zwischenprodukt zu fassen, das beim Er-

Schaumstoffe („Moltopren“)

Außer mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen der Hydroxyl- und Amino-Gruppen reagiert die Isocyanat-Gruppe auch noch, wie Wurtz ebenfalls schon im Jahre 1848 gefunden hat, mit der Carboxyl-Gruppe, z. B.



wobei unter Abspaltung von Kohlensäure das Säureamid entsteht⁵¹⁾. Diese Reaktion läßt sich nun zur Herstellung neuartiger und hochfester Schaumstoffe ausnutzen. Bringt man einen Polyester aus einer Dicarbonsäure und einem dreiwertigen Alkohol, der sowohl noch freie Hydroxyl- als auch Carboxyl-Gruppen enthält⁵²⁾, mit einem Diisocyanat zusammen, so tritt in der honigartigen Masse unter starker Erwärmung zunächst Addition an die OH-Gruppen unter Entstehung von Urethan- und dann später auch Umsetzung mit den COOH-Gruppen unter Bildung von Carbonamid-Brücken und gleichzeitiger Kohlensäure-Abspaltung ein. Dadurch wird die immer zäher werdende Masse wie ein Kuchenteig aufgetrieben und erhärtet unter der fortschreitenden Molekölvergrößerung und Vernetzung immer mehr und mehr. Das zunächst noch bei 100° verformbare Material läßt sich durch Nacherhitzen ev. unter endgültiger Formgebung völlig aushärten. Man hat es so in der Hand, Schaumstoffe mit sehr hohen bisher nicht bekannten Festigkeitseigenschaften und jedem gewünschten Elastizitätgrad durch Gießen in Formen herzustellen.

Diese Schäume kommen als Moltoprene in den Handel unter Verwendung von

Desmophen 900 S = Polyester aus 3 Mol Adipinsäure + 4 Mol Triol und

Desmophen 1200 S = Polyester aus 3 Mol Adipinsäure + 3 Mol 1,3-Butylenglykol + 1 Mol Triol

beide mit einer Säurezahl von etwa 30 und einer OH-Zahl von 300 bis 350 (ca. 10% OH-Gruppen).

Die Eigenschaften der Handelstypen sind folgende:

Raumgewicht in kg/m³	Zugfestigkeit in kg/cm²	Druckfestigkeit in kg/cm²	Biegefestigkeit in kg/cm²	Scherfestigkeit in kg/cm²	E-Modul in kg/cm²	G-Modul in kg/cm²
50	1,4	2,5	4	1,4	100	38
100	5	9	11	5,5	400	—
150	7	17	23	7	750	230
200	9	30	29	13	1000	388
300	15	70	50	25	2000	—

Tabelle 8

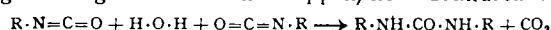
Festigkeitseigenschaften von Moltopren vom Raumgewicht 50—300 kg/m³

wobei die harten Schäume die wärmebeständigeren (über 100°) und die gummiartigeren naturgemäß die leichter deformierbaren sind. Die Mitverwendung gewisser Füllstoffe, unter anderem Al-Pulver, wirkt festigkeitssteigernd.

Die technische Anwendung der Moltoprenschäume ist eine vielfache. Im Flugzeugbau werden sie eine große Rolle spielen⁵³⁾. Zur Herstellung von künstlichen Gliedmaßen stellen sie ein ideales Ausgangsmaterial dar⁵⁴⁾. Sie werden überall dort eingesetzt werden, wo höchstmögliche Druckbeanspruchung bei guter Wärmebeständigkeit verlangt werden. Als reine Wärmeisoliermaterialien⁵⁵⁾ können sie preislich nicht gegen Hartgummischäum (wird oberhalb 55° plastisch), Harnstoffschäume (leicht zerrisselbar) und Korkmehl konkurrieren.

wärmen CO_2 , abspaltet und in das Amid übergeht $2 CH_3 \cdot COOH + OCN \cdot (CH_3)_2NCO \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 + 2 CO_2$ (S. Petersen). Dieser Reaktionsverlauf ist aber oft, je nach dem angewandten Isocyanat sehr komplex. Verwendet man Phenyl- und besonders p-Nitrophenylisocyanat so entstehen bis zu 70% Säureanhydride sowie Diphenylharnstoffe und CO_2 . — Siehe die ausführlichen Arbeiten und umfangreichen Literatur-Zitate. C. Nägele u. A. Tyabji, Helv. chim. Acta 17, 931 [1934]; 18, 142 [1935].
⁵³⁾ I. 69394 v. 4. 1941, Höchtl. u. W. Drost; mehrere Zusatzanmeldungen.
⁵⁴⁾ Während des Krieges wurden Landeklappen durch Ausgießen von geformtem Bakelitepapier aus Moltoprenschäumen hergestellt. Moltopren ist in allen seinen Eigenschaften dem bisher verwendeten Balsaholz weit überlegen.
⁵⁵⁾ W. Hoppe.
⁵⁶⁾ Das Wärmeisoliervermögen von Moltopren ist fast doppelt so gut wie Kork. Wärmeleitzahl [kgcal $m^{-1} \cdot h^{-1} \cdot ^\circ C$] von Kork 0,054—0,06 (zwischen 0° bis 60°); Wärmeleitzahl von Moltopren 0,032—0,036; Wärmeleitzahl von Iporka 0,02.

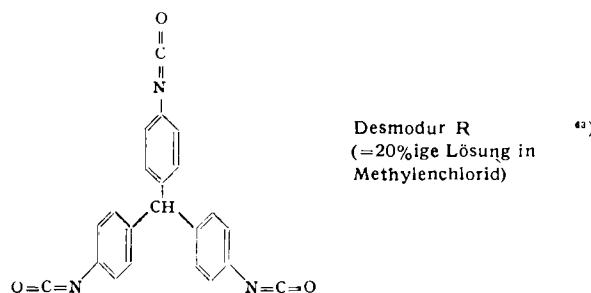
Statt von COOH-gruppenhaltigen Verbindungen auszugehen, kann man das Verfahren auch dahingehend variieren, daß man die normalen Desmophene verwendet und Wasser hinzufügt⁵⁶). Die CO₂-Entwicklung röhrt dann von der teilweisen Zersetzung des Diisocyanates unter Polyharnstoff-Bildung (neben der Molekельvergrößerung über Urethan-Gruppen) her. Grundreaktion:



Klebstoffe („Polystal“)

Als wir auf dem Kautschukgebiet versuchten, die Vulkanisation des Bunas mit Schwefel durch die Addition von Diisocyanaten an hydroxyl-gruppenhaltige Bunamischpolymerisate bzw. OH-Gruppen enthaltende Polyisobutylen zu ersetzen, machten wir die interessante Feststellung, daß auch bereits Buna S und Naturkautschuk mit Diisocyanaten ausgesprochene Vulkanisationseffekte ergeben⁵⁷). Ob dafür neben dem geringen Sauerstoff-Gehalt des Buna (0,5%) auch noch reaktionsfähige Doppelbindungen bzw. CH₂-Gruppen verantwortlich zu machen sind, ist noch ungeklärt⁵⁸). Wir machten aber bei dieser Gelegenheit die wertvolle Beobachtung, daß derartige „Vulkanisate“ außerordentlich fest an den Metallteilen der Vulkanisierpresse hafteten. Die praktische Auswertung dieses Phänomens bescherte uns nun das schon lange gesuchte Haftmittel für Buna auf beliebigen Unterlagen⁵⁹.

Wie eingehende Versuche⁶⁰) ergaben, lassen sich mit Hilfe von Diisocyanaten temperaturbeständige Haftungen von normalen Buna-Schwefelmischungen auf Eisen, Leichtmetallen, Porzellan usw. mit sehr hohen und hitzebeständigen Festigkeiten erzielen. Hierfür haben sich speziell bewährt: das harzartige Sauerstoffpolymerisationsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (Desmodur O)⁶¹) und in idealer Weise das Triisocyanat des Leukorosanilins⁶²).



Es ist beim Konfektionieren infolge seiner balsamartigen Beschaffenheit bereits selbstklebend und liefert mit allen Kautschuksorten die besten und hitzebeständigen Haftungen, unter sich bzw. mit Metallen, Holz und ähnlichen Werkstoffen. Die zu verklebenden Bunamischungen werden mit einer Methylenchlorid-Lösung von Desmodur R bestrichen oder Zemente daraus mit Buna S, Vulkanisationsbeschleunigern usw. verwendet und dann vulkanisiert. Es werden so Haftfestigkeiten bis 80 kg/cm² erzielt⁶⁴). Bei der Zerreißprobe, auch bei Temperaturen über 100° tritt in allen Fällen Materialbruch und niemals ein Lösen an der Klebstelle ein.

Desmodur R findet großtechnische Verwendung im Reifensbau zum Verbinden von Buna mit Kunstseidecord, Glas, Metall, zum Doublieren von Geweben usw. Das Problem des Metallsaitenkords scheint jetzt lösbar. Mit Desmodur R hergestelltes Schwingmetall (Gummi/Metall/Gummi/usw.) dürfte künftighin eine erheblich breitere Anwendung finden.

- ⁵⁸) Anm. I. 73797 v. 12. 1942, *Zaunbrecher u. M. Barth*.
- ⁵⁹) Anm. I. 68196 v. 11. 1940, *H. Kleiner, O. Bayer, W. Ecker, K. Taube u. Zusatz-Anmeldung*.
- ⁶⁰) Fumarsäureester reagieren jedenfalls mit Diisocyanaten.
- ⁶¹) Anm. I. 70977 v. 11. 1941, *H. Kleiner, O. Bayer, W. Ecker, K. Taube*.
- ⁶²) In Zusammenarbeit mit unserem Kautschuk-Zentral-Laboratorium.
- ⁶³) Herstellung: Anm. I. 70809 v. 11. 1941, *H. Kleiner u. Havekoss*. Anwendung: Anm. I. 70941 v. 11. 1941, *H. Kleiner, Havekoss u. v. Spulak*. Leider führte auch hier das noch zu etwa 15% unvermeidbar darin enthaltene Ausgangsmaterial zu physiologischen Beanstandungen.
- ⁶⁴) Die Verwendung von Tri- und Polyisocyanaten zum Verkleben I. 71673 v. 3. 1942. (S. Petersen, H. Kleiner, v. Spulak).
- ⁶⁵) Das reine Produkt schmilzt bei 90°. Das technische Produkt mit den guten Eigenschaften stellt einen rötlich gefärbten honigartigen Syrup dar.
- ⁶⁶) Klebevorschrift für Verleimung von vulkanisierten Buna mit anderen Materialien (Eisen): 3,5 Teile Desmophen 900, 3,5 Teile Desmophen 1400 B, 3 Teile Tetralin, 20 Teile Desmodur R 20%ig in Methylenchlorid. Reißfestigkeit etwa 25—30 kg/cm².
- ⁶⁷) Anm. I. 69 267 v. 4. 1941, *H. Kleiner, W. Ecker, H. Höchtl (Leverkusen) u. H. Hamann u. Bock (Uerdingen)* (s. 1.68154 v. 10. 1940; Uerdingen).

Dieser Erfolg auf dem Gebiet der Bunahaftung regte natürlich auch zu Versuchen an, die Di-Isocyanate ganz allgemein auf ihre Eignung als Klebstoffe durchzuprüfen. Dabei stellte sich nun in Zusammenarbeit mit der Klebstoffabteilung Uerdingen heraus, daß Desmophen-Desmodur höchstwertige und universell anwendbare Klebstoffe sind⁶⁵). So gelingt es beispielsweise schon in der Kälte, damit Oppanolfelle, Igelit mit Eisen oder Holz fest haftend zu verkleben und die Verschweißung von dünnen Vulkanfiberfolien zu dicken Platten durchzuführen, die den sonst nur in langdauernden Arbeitsprozessen herstellbaren, dicken Vulkanfiberplatten durchaus entsprechen.

Die Verklebungen von Papierbahnen, Textilmaterialien, Schälerholz ergeben hochwertige Schichtmaterialien⁶⁶).

	Schichtmaterial aus Natronzellstoff + Polyester + Dianisidindiisocyanat (1:1): 25% Harz-gehalt	Hartpapier Klasse I: 40% Harz-gehalt	Natronzellstoff + Chlorphenylen-diisocyanat ca. 30% Harzgehalt	Vulkanfiber
Spez. Gewicht ...	1,45	1,38	< 1,42	1,3
Biegefestigkeit kg/cm ²	2100	1570	1380	1450
Schlagbiegefestigkeit kg cm ² /kg/cm ²	50	33	25	53
Kerbzähigkeit cm ² /kg/cm ²	47	30	< 10	nicht bestimmt
Zugfestigkeit kg/cm ²	1150	1000	1000	1100
Druckfestigkeit kg/cm ²	1400	1550	1000	1200
Kugeldruckhärte bei 60° kg/cm ²	1965	1930	1300	Oberfl. 1300 Schnittfl. 1680
Wärmebeständigkeit n.Martens	< 150°C	< 150°C	130°C	nicht bestimmt
Wasseraufnahme	4,5 %	4 %	11 %	13 %
				17,5 %

Tabelle 9
Eigenschaften von Schichtmaterial, hergestellt aus Papierbahnen unter Verwendung von modifizierten Polyurethanen bzw. reinen Diisocyanaten

Ja, es gelingt sogar, Metall mit Metall und Glas sehr fest miteinander zu verbinden⁶⁷).

Die besten Verklebungen überhaupt in Bezug auf Haftung, Hitzebeständigkeit, hohe Elastizität, allgemeine Anwendbarkeit, Lösungsmittelbeständigkeit erzielt man mit Desmodur O bei erhöhter Temperatur ohne Mitverwendung von Desmophenen.

Vor Kaurit (Harnstoff-Formaldehyd) zeichnen sich die Polyisocyanat-Verklebungen vor allem durch eine erheblich größere Wärme- und Heißwasserbeständigkeit aus. Methyolmelamine haben bei sonst sehr guten Eigenschaften den Nachteil, daß heiß verleimt werden muß und die sonst vorzüglichen Phenolharzleime benötigen zur Erzielung des ausgehärteten Zustandes Zusätze von stärksten (stark holzschädigenden) Säuren als Katalysatoren und ergeben spröde Leimfilme.

Die neuen Isocyanat-Kleber kommen unter der Bezeichnung: Polystal⁶⁸) in den Handel und werden auf Grund ihrer vorzüg-

⁶⁴) Anm. I. 69539 v. 5. 1941, *Droste u. Höchtl*.

⁶⁵) 2 Teile Desmophen 800 75%ig in Äthylacetat und je 0,5 Teile Desmodur T und H. (Haltbarkeit des Klebeansatzes: 6 h) ergeben: Reißfestigkeit an Duralproben bei 20° C: 100—200 kg/cm² (bei Verwendung aufgeraut) bei 80° C: 50—60 kg/cm² (dung von Desmodur

Reißfestigkeit an Eisen bei 20° C: 250 kg/cm² H stets 200 (aufgeraut) bei 80° C: 80—100 kg/cm² kg/cm²

Zur Verleimung von Glas verwendet man ausschließlich Desmodur O oder HH. Festigkeitszahlen liegen nicht vor (Herausreißen von Glasplatten). Zur Verleimung von Metall mit Porzellan oder Porzellan mit sich selbst verwendet man einen Kitt aus 100 Teilen Desmophen 900 und 60 Teilen Desmodur TT. Klebetemperatur 170°: Klebedauer mindestens 1 h. Reißprüfungen ergeben immer Materialbruch.

⁶⁶) Zusammensetzung: Polystal U I = 70%ige Lösung von Desmophen 900 in Äthylacetat, Polystal U II = Desmodur TH 75%ig in Essigester. Zum Gebrauch mischt man 1 Teil Polystal U I mit 2—2,5 Teilen Polystal U II. Haltbarkeit des Klebeansatzes: 8—10 h. Abbindezeit bei Holzverklebungen (ohne Anwendung von Beschleunigern) bei Raumtemperatur: 1—2 Tage. Abbindezeit bei Holzverklebungen (unter Anwendung von Beschleunigern) bei Raumtemperatur: 3 h. Abbindezeit bei Holzverklebungen (unter Anwendung von Beschleunigern) bei 10° 4—5 h, bei 0° 7 h, unter 0° über Nacht. (Kauritkleim hat seine untere Grenze der Abbindefähigkeit bei + 15°, Phenolharzleim bei + 18—20°). Festigkeit von Holzverklebungen (Schälfprobe): bei Kiefer: 70—80 kg/cm² (Holzausriß), bei Buche: 90—100 kg/cm² (Holzausriß), bei Schichtholz: 130—140 kg/cm². Festigkeiten von Holzverklebungen nach Wasserlagerung (gemessen an Schichtholz Schi-T-Bu 20, da dieses Holz im Gegensatz zu Kiefer und Buche bei Reißproben keinen Holzausriß zeigt und durch Wasser am wenigsten in der Eigenfestigkeit verändert wird).

1 Tag Wasserlagerung 70° 65 kg/cm²
4 Tage Wasserlagerung 70° 60 kg/cm²
10 Tage Wasserlagerung 70° 55 kg/cm²
1 Tag Wasserlagerung 90° 62 kg/cm²
4 Tage Wasserlagerung 90° 55 kg/cm²
10 Tage Wasserlagerung 90° 55 kg/cm²

Bei 20° liegen die Werte zwischen 80—100 kg/cm². Festigkeiten von Holzverklebungen nach 10-tägiger Feuchtwärmelagerung bei 90°: (Schi-T-Bu 20) 250 kg/cm². Unter diesen Bedingungen ist eine Verleimung mit Kauritkleim absolut unbeständig.

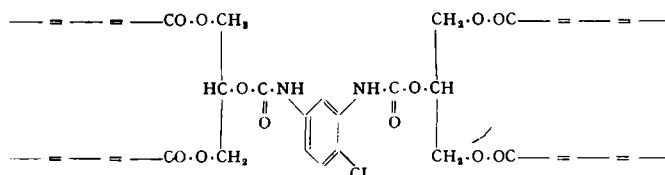
lichen mechanischen Eigenschaften in Verbindung mit ihrer hohen Elastizität eine große Bedeutung für die Holzverbundweise im Flugzeug-, Schiffs- und Karosseriebau (elastisches Schichtholz) erlangen^{69).}

Der Chemismus dieses eigenartigen Klebeeffektes kommt durch das glückliche Zusammenspiel vieler Eigenschaften der Diisocyanate zustande. Einerseits reagieren wahrscheinlich ein Teil der Isocyanat-Gruppen mit den auf Grenzflächen immer vorhandenen Wasserfilmen, mit den Oxydhydrat-Schichten auf Metalloberflächen oder polymerisieren an den alkalischen Glaswänden. In allen Fällen tritt damit eine innige Berührung, wenn nicht sogar eine chemische Bindung mit den echten Grenzflächen ein. Andererseits sind die Polyisocyanate aber auch in den meisten organischen Stoffen gut löslich, in denen sie nun entweder mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen oder mit Spuren Feuchtigkeit reagieren können. In einigen Fällen wird auch die leichte Polymerisierbarkeit der Diisocyanat-Gruppen durch Eisensalze, Alkalien, Pyridin, Licht und Sauerstoff eine große Rolle spielen^{70).} Günstig ist weiterhin, daß die Diisocyanate auf Grund ihrer kleinen Molekeln rasch in organische Stoffe hineindiffundieren bzw. in porösen Materialien leicht einsickern können. Welche Reaktionen sich auch immer abspielen mögen, alle verlaufen unter erheblicher Molekelpergrößerung. Selbstverständlich ist außer diesen Verankerungen an den Grenzschichten auch die hohe Festigkeit und Elastizität des erzeugten Zwischenfilms von ausschlaggebender Bedeutung für den Klebeeffekt. Um hier variieren zu können, wendet man in vielen Fällen die Desmophene gleichzeitig mit an.

Trocknende Öle

Unsere Feststellung, daß die Urethan-Gruppe wenig hydrophil ist, legt uns den Gedanken nahe, mittels des neuen Aufbauprinzips das so wichtige und schon so oft bearbeitete Problem der Leinölveredlung unter Schonung der ungesättigten Gruppen wieder in Angriff zu nehmen.

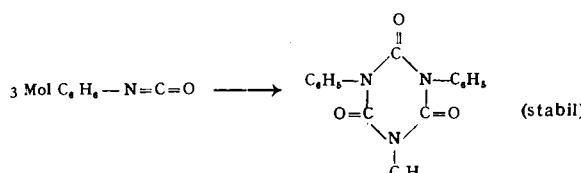
Wir haben einfach Leinöl mit der berechneten Menge Glycerin oder Trimethyloläthan zu dem Diglycerid umgeestert und zwei Mol dieses Oxyesters durch Zugabe von einem Mol Chlorphenylendiisocyanat⁷¹⁾ zu einer Molekeln vereinigt, die nun vier trocknende Fettsäurereste enthält.



Man kann auf diese Weise, je nach dem Grad der Umesterung Öle mit beliebiger Viskosität herstellen, die nicht wie Leinöl-Standöl und auch gewisse Alkydale den starken thermischen Eingriff des Verkochens bis zu 280° durchgemacht haben.

Dieses modifizierte sog. Urethan-Leinöl übertrifft das Leinöl-Standöl ganz wesentlich und vereinigt die Spitzeneigenschaften aller Alkydalmarken in sich. Vor Alkydal L extra besitzt es u. a. den Vorzug des höheren Glanzes, des noch rascheren An- und Durchtrocknens, der höheren Filmelastizität, des schnelleren Erreichens der Wasserfestigkeit, der höheren Verträglichkeit und des Nichtnachdickens mit basischen Pigmenten. – Nachteilig ist das Nachgilben der Lacke im Dunkeln.

⁶⁹⁾ Im Holzflugzeugbau und in der Propellerherstellung hat sich Polystal so überlegen erwiesen, daß der größte Teil der während des Krieges hergestellten Desmodur-Desmophene (bis zu 40 Moto) bevorzugt diesem Verwendungszweck zugeführt wurde. Noch 1944 wurden Bauprojekte für mindestens 3—500 Moto Polystal vordringlich in Angriff genommen.
⁷⁰⁾ a) Bereits das monofunktionelle Phenylisocyanat geht bei Gegenwart von Alkalien, Glas (Na-acetat) leicht in das entsprechende trimere Produkt über



Öltyp	Trocknungszeit in h.	% Wasserquellung Filmalter 5 Tage 1-tägige Wasserlagerung	Reißfestigkeit kg/cm²
Urethanleinöl ...	3,5 (hart)	3,5	64
Leinöl	24 (noch stark klebend)	36	unter 3
Leinölstandöl		11	3
Holzölstandöl	6 (runzelige Oberfläche)	4	8
Alkydal L extra .	5 (hart)	7,5	52

Tabelle 10

Mit diesen Diisocyanat-Linölen ergibt sich eine Reihe interessanter Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete des Rostschutzes, der Herstellung von Ölseide, Elektroisolierlacken, Spachtelmassen usw. Es gelingt sogar in gleicher Weise schlecht trocknende Öle wie Tran- und Sardinenöl in rasch- und durchtrocknende umzuwandeln.

Die Verknüpfung von reaktiven, ungesättigten Säuren, wie Leinölsäure, Croton-, Sorbin- und Maleinsäure, reaktive Mischpolymerisate aus Dienen, oxydativ abgebaute Kautschuke, Ricinusöl bzw. deren OH-Gruppen-haltigen Derivaten einerseits mit Glyptalen, Phenolharzen und beliebigen reaktiven H-Atom-haltigen Naturstoffen, Kondensaten und Polymerisaten andererseits über Diisocyanate ist praktisch unbegrenzt.⁷²⁾ (siehe auch Seite 271).

Selbst der Einbau von Oxydationsbeschleunigern wie Anthrachinoncarbonsäure, ist möglich^{73).}

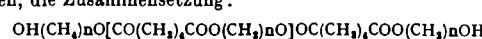
Die Nachbehandlung trocknender bzw. Standöle oder von Alkydalen mit Monoisocyanaten bringt u. U. vorhandene Säurezahlen auf einfachste Weise und damit das Nachdicken mit basischen Pigmenten (ZnO) zum Verschwinden. Die Herabminderung der Hydroxylzahl hat ein rascheres Durchtrocknen zur Folge.

In analoger Weise kann man gebrauchte, d. h. anoxydierte Schmieröle regenerieren^{74).}

Neue kautschukelastische Stoffe

Während wir vorwiegend die Umsetzung von vernetzbaren Polyestern mit Diisocyanaten untersuchten, wurden in der I. G.-Wolfen⁷⁵⁾ rein lineare Polyester aus Adipinsäure + Glykolen (diese müssen immer OH- oder COOH Endgruppen enthalten) damit umgesetzt und so aus den wachs- bzw. salbenartigen Polyestern mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 3–6000 hochfeste und orientierbare, allerdings nur thermoplastische und niedrigschmelzende Makroketten erhalten.

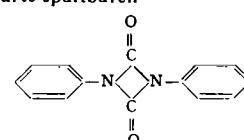
Diese Polyester haben, wenn sie mit einem Überschuß an Glykolen hergestellt werden, die Zusammensetzung:



Durch Addition an die den OH-Gruppen äquivalente Menge eines Diisocyanats entsteht daraus ein linearer Makro(urethan)-polyester vom Molekulargewicht ~50000–200000.

Es wurde jedoch bereits beobachtet, daß einige dieser Makroester kautschukelastische Eigenschaften besitzen, die aber nach einigen Tagen wieder verschwinden und in einen harten, lederartigen Zustand übergehen. Wir machen – unabhängig von den Wolfener Beobachtungen – bei den Desmophenlacken und Moltoprenschäumen die Feststellung⁷⁶⁾, daß diese hochelastisch werden, wenn man nur wenig vernetzt und sie vorwiegend aus aliphatischen bifunktionellen Komponenten synthetisiert. H.

b) 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{O}$ dimerisieren sich in Pyridin-Lösung zu dem leicht wieder rückwärts spaltbaren



c) Der „Polymerisations“mechanismus der aliphatischen Isocyanat-Gruppen mittels Sauerstoff, Zn- und Fe-Salzen ist noch ungeklärt.

⁷¹⁾ Gibt beste Effekte. Aliphatische Diisocyanate geben langsamer trocknende Öle. Anm. I. 67 805 v. 9. 1940, W. Bunge, O. Bayer u. C. Cürten; siehe auch Anm. I. 68 374 v. 12. 1940, W. Bunge, O. Bayer.

⁷²⁾ Anm. I. 77 170 v. 3. 1944, W. Bunge u. O. Bayer; vgl. auch Fußnote 97.

⁷³⁾ O. Bayer u. E. Müller.

⁷⁴⁾ I. 71 463, I. 72 033, F. Ballauf u. O. Bayer.

⁷⁵⁾ I. 66 330 v. 1. 1940 = F. P. 869243.

⁷⁶⁾ Ende 1940.

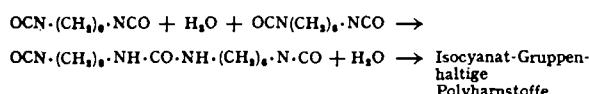
Pinten (Dynamit A.G. Troisdorf) hat nun daraufhin in dem Adipinsäure-Glykol-Polyester nur etwa jede 25te Glykolmolekel (als Idealfall gedacht!) durch einen 3-wertigen Alkohol ersetzt⁷⁷⁾; beim Umsatz dieses Polyesters mit Diisocyanaten wird nun nicht nur die Kette verlängert, sondern an der dritten OH-Gruppe tritt außerdem eine geringe Vernetzung mit der entsprechenden OH-Gruppe der Nachbarkette ein (Vulkanisiereffekt). Er erhält auf diese Weise sehr interessante kautschukelastische Stoffe („I-Gummi“).

Auch ausländische Firmen haben während des Krieges über dieses Gebiet gearbeitet. **Dupont**⁷⁸⁾ und die **I. C. I.** haben einen Mischarmidester aus Adipinsäure, Glykol und Äthanolamin hergestellt, diesen mit der theoretischen Menge Hexamethylen-Diisocyanat verlängert und dann mit HCOH vernetzt („Vulcopren“ der **I. C. I.**). Das amerikanische „Paracon“⁷⁹⁾ ist ein Mischester aus Sebazinsäure, Maleinsäure und Glykolen und wird (ohne Isocyanat-Verlängerung) mit Peroxyden vulkanisiert.

Diese interessanten Materialien besitzen z. T. hohe Festigkeiten, einen guten Abrieb, aber nur eine geringe Kerbzähigkeit. Sie verstrammen alle mehr oder weniger beim längeren Lagern. Ihre Ölfestigkeit ist gleich der von Perbunan. Sie sind jedoch nicht gegen kochendes Wasser längere Zeit beständig. – Die Weiterentwicklung dieses Gebietes geht mittels der Diisocyanate andere Wege.

Gerbstoffe

Auch zum Vernetzen von Eiweißmaterialien lassen sich die Diisocyanate, wie bereits erwähnt (Härten von Gelatine), mit gutem Erfolg verwenden. Aus Casein erhält man Preßmassen⁸⁰⁾. Durch Einwirkung von Hexandiisocyanat auf Casein- und Wollfasern kann man deren Naßfestigkeiten und Beständigkeit gegen kochendes Wasser erhöhen⁸¹⁾. Überraschenderweise gerbt das Hexandiisocyanat auch Häute in hervorragender Weise. Es ist als Gerbstoff H im Handel. Seine Anwendung ist denkbar einfach: Das Diisocyanat (3 T.) wird mit Emulphor O (0,5 T.) in Wasser (50 T.) emulgiert und dann ohne weitere Vorbereitungen auf die Blöße (100 T.) im Rollfaß zur Einwirkung gebracht⁸²⁾. Wahrscheinlich dringt das Isocyanat zunächst in die Haut ein und zersetzt sich darin z. T. zu höhermolekularen, füllenden Harnstoffen.



deren restliche Isocyanat-Gruppen vielleicht noch mit den freien Aminogruppen der Hauptsubstanz reagieren. Ein kleiner Teil des angewandten Diisocyanates dürfte die Eiweiß-Ketten miteinander verknüpfen. Schon nach wenigen Stunden ist die Blöße in Leder verwandelt. Neuartig gegenüber den alten Gerbeverfahren ist, daß man im Leder eine chemische Umsetzung vornimmt, völlig im neutralen Gebiet arbeitet und daß keinerlei Salze, Säurereste und dgl. im Leder auftreten. Diese Diisocyanatleder lassen sich in der üblichen Weise sehr gut färben und ergeben volle Qualitäten, die etwa den sämisch gegerbten Materialien vergleichbar sind.

Gegenüber den Gerbeverfahren mit den erheblich billigeren Metallsalzen stellt sich die Isocyanat-Gerbung trotzdem, infolge der Einsparung von Arbeitsgängen, kalkulatorisch günstiger und zeigt weiter den Vorteil, auch bei Narbenleder anwendbar zu sein. Trotz der großen Reaktionsfähigkeit von Gerbstoff H wird auch dickes Hautmaterial durchgegerbt.

Cellulose + Isocyanate

Von allen Umsetzungen der Diisocyanate mit Polyoxy-Verbindungen wären wohl diejenigen mit Cellulose technisch am interessantesten. Auf diesem Gebiet sind inzwischen eine Reihe von Publikationen und Patenten veröffentlicht worden⁸³⁾. Diese Ar-

⁷⁷⁾ D.90 260 v. 3. 1942.

⁷⁸⁾ Dupont (E. Christ u. E. Hanford) It. P. 396707 v. 7. 1942 (U. S. Prior. 7. 1940).

⁷⁹⁾ Bell, Telephone Comp.

⁸⁰⁾ I. 72945 v. 8. 1942, S. Petersen u. O. Bayer.

⁸¹⁾ Orientierende Versuche.

⁸²⁾ Anm. I. 72140 v. 23. 4. 1942, Mauthe u. Noerr.

⁸³⁾ Silk and Rayon v. 5. 1941 u. P. Eckert u. E. Herr, Kunstseide und Zell-

wolle, 204—210, [1947].

beiten sind jedoch unkritisch und ohne gründliche Kenntnis der Isocyanatchemie durchgeführt worden.

Die Addition sowohl der reaktionsträgen aliphatischen als auch der energischer reagierenden aromatischen Mono- und Polyisocyanate an lyophile Cellulose-Derivate, wie Nitro-, sec. Acetyl-, Äthyl-, Benzyl- usw. Cellulose verläuft völlig normal. Die Umsetzung der unveränderten Cellulose mit Isocyanaten ist jedoch sehr problematisch, denn jede Cellulose, auch die sorgfältig getrocknete, enthält immer noch ca. 5% sog. „Krystallwasser“ und ist in keinem Isocyanat auch nur spurenweise quellbar. Man ist daher praktisch nur auf Pyridin als quellendes Agens angewiesen, das aber bereits mehr oder weniger polymerisierend auf Isocyanate einwirkt.

Da nun Isocyanate in Gegenwart von Feuchtigkeit ganz überwiegend zuerst mit den H₂O-Molekülen und nicht mit den Hydroxyl-Gruppen der Cellulose reagieren, entstehen an den Faseroberflächen sym. disubstituierte Harnstoffe, die infolge ihrer Basizität relativ leicht mit weiteren Isocyanaten reagieren können (s. S. 263). **C. Goissedet**⁸⁴⁾ hat auf Cellulose in Pyridin einen sehr großen Überschuß von Phenylisocyanat bei Temperaturen oberhalb 100° und sehr langen Reaktionszeiten einwirken lassen und schließlich ein in Pyridin lösliches Produkt erhalten. Hier ist offensichtlich eine Reaktion eingetreten; die Konstitution des entstandenen Adduktes (neben viel Diphenylharnstoff) ist aber noch ungewiß.

Nach dem DRP. 688199⁸⁵⁾ werden die relativ reaktionsträgen Fettisocyanate mit Cellulose umgesetzt, um einen wasserabstoßenden Effekt zu erzielen. Nacharbeitungen⁸⁶⁾ haben nun mit Bestimmtheit ergeben, daß unter den dort beschriebenen Versuchsbedingungen keine Addition an die Cellulosemolekel stattfindet; der gute Hydrophobierungseffekt kommt lediglich durch eine Einlagerung von Distearylharnstoff und seinen weiteren Umsetzungsprodukten mit Stearylisocyanat in die Micellen zustande.

Aus diesen noch einigermaßen durchsichtigen Umsetzungen mit Monoisocyanaten war zu erwarten und zahlreiche Versuche haben auch bestätigt, daß eine Verknüpfung von Cellulose-Ketten mit Diisocyanaten praktisch nicht möglich ist⁸⁷⁾.

Bei der Stärke liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Cellulose.

Verschiedene neue Anwendungsgebiete

Von den zahlreichen Möglichkeiten der Diisocyanatchemie seien noch kurz erwähnt die Herstellung von:

- hochviskosen Schmierölen aus durch Blasen mit Luft anoxydierten Paraffinölen⁸⁸⁾, die man, um ungesättigte Gruppen abzusättigen, C=O- und u. U. auch Ester-Gruppen in reaktionsfähige OH-Gruppen überzuführen vor der Diisocyanatbehandlung zweckmäßig noch anhydriert⁸⁹⁾,
- von sog. Animalisiermitteln⁹⁰⁾ für Kunstseiden aus regenerierter Cellulose, Acetatseide und vollsynthetischen Fasern, um sie mittels saurer Farbstoffe tönigleich mit und wie Wolle färben zu können,
- von benzinfesten Hydrophobierwachsen und das Hydrophobieren (Wasserabstoßendmachen von Textilien) mit Diisocyanaten + Wachsen⁹¹⁾ oder unter Mitverwendung von Aminen oder Alkoholen langkettiger Kohlenwasserstoffe⁹²⁾.

Die Reaktionsfähigkeit von Buna mit Diisocyanaten veranlaßte uns, auch diese auf Linear-Polymeren, die an sich keine reaktionsfähigen Wasserstoffatome haben dürften, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polyacrylsäureester und andere mehr, einwirken zu lassen. In den meisten Fällen konnten deutliche bis erhebliche Effekte nachgewiesen werden. Es hat den Anschein, daß je nach den angewandten Polymerisationskataly-

⁸⁴⁾ F. P. 496526 vgl. auch Ciba Schwz. P. 142749 u. I. G. DRP. 544777.

⁸⁵⁾ Flores u. Co., Erf. E. Waltmann.

⁸⁶⁾ I. G. Leverkusen, Dr. Doser 1937.
⁸⁷⁾ Bei den Versuchen von Eckerl u. Herr darf es sich nur um eine Einlagerung von Polyharnstoffen handeln. Wäre wirklich eine Vernetzung der Cellulose-Ketten untereinander eingetreten, so hätte nicht eine Zunahme, sondern ein Absinken der Festigkeiten eintreten müssen.

⁸⁸⁾ Anm. I. 71463 v. 1. 1942, F. Ballauf u. O. Bayer.

⁸⁹⁾ Anm. I. 72033 v. 4. 1942, F. Ballauf u. O. Bayer.

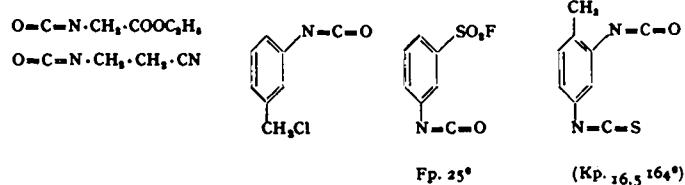
⁹⁰⁾ Anm. I. 64249 v. 3. 1939, J. Nelles, O. Bayer, H. Tischbein u. O. Baehren. — Ferner mehrere Zusätze. Dies sind höchstmolekulare Stoffe von Perimid-Charakter mit max. 3% an basischem N.

⁹¹⁾ Anm. I. 77872 v. 7. 1944, Doser.

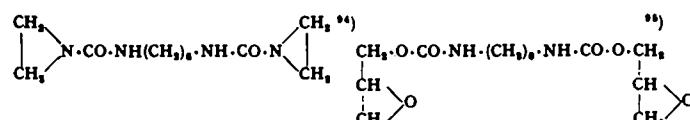
⁹²⁾ Anm. I. 78405 v. 10. 1944, Doser u. O. Bayer.

satoren oder infolge Autoxydation (Naturkautschuk) in geringem Umfange OH-Gruppen in die Molekell-Ketten eintreten⁹³).

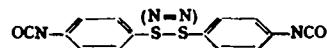
Weitere interessante bifunktionelle Verbindungen kann man auch darstellen, wenn man Körper aufbaut mit nur einer Isocyanat- und einer zweiten beliebigen reaktionsfähigen Gruppe, wie z. B.



Andere bifunktionelle Verbindungen sind aus den Diisocyanaten hergestellt worden, durch Anheften von sehr reaktionsfähigen Gruppen wie z. B.

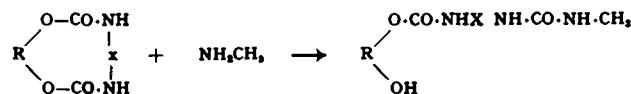


Mit Hilfe von Monoisocyanaten, die in ihrer Molekell noch eine CN- oder NO₂-Gruppe enthalten, kann man beispielsweise diese oder Amino-Gruppen in alle Verbindungen mit reaktionsfähigen H-Atomen einführen. Isocyanate mit reaktiven Cl-Atomen ermöglichen die Herstellung quaternärer Salze, solche mit Jod, farbigen Resten oder Heterocyclen die Markierung bestimmter Stellen in Makromolekülen⁹⁴). Ungesättigte Isocyanate (Allylisocyanat oder die Addukte aus 2 Mol Toluylenlisocyanat + 1 Mol 1,4-Butindiol oder 1,4-Butendiol) vermögen jeden beliebigen organischen Stoff mit reaktionsfähigen H-Atomen in einen ungesättigten überzuführen⁹⁵). Mit den Diisocyanaten



kann man hochmolekulare Stoffe über die Disulfid- bzw. Azobrücke (mit ihren zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten) aufbauen.

Auch zur Lösung theoretischer Probleme könnten die Diisocyanate herangezogen werden, so dürfte z. B. damit die Bildungstendenz vielgliedriger, u. U. in meta- und para-Stellung verknüpfter Ringe bequem zu messen sein unter Erhaltung von Raum- und Stereoisomeren. Auch umgekehrt dürfte die Stabilität dieser Ringe durch Einwirkung von Basen



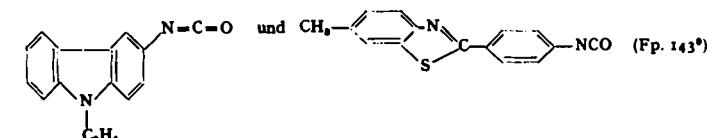
ebenso leicht zu verfolgen sein.

Herstellung der Ausgangsmaterialien

Diisocyanate

Diisocyanate sind bereits in der Literatur vereinzelt beschrieben worden⁹⁶). Meistens wurden sie jedoch nur in wenig reiner Form erhalten und wegen ihrer Zersetzungskinetik oft nur als Diurethane charakterisiert. Ihre Herstellungsweise

- ⁹³) I. 72685 v. 7. 1942, *Pfeffer* u. *Höchst*. Die Diisocyanate stellen wohl das empfindlichste Reagens dar, um in hochmolekularen Stoffen sofort Spuren reaktionsfähiger H-Atome nachzuweisen. Bei Anwesenheit bis zu einer OH-Gruppe pro Molekell-Kette treten dabei Molekell-Verdopplungen ein. Sind 2 OH-Gruppen zugegen, so findet eine erhebliche Molekell-Vergrößerung statt und bei Anwesenheit von 3 und mehr reaktionsfähigen Wasserstoffatomen sind leicht Vernetzungseffekte feststellbar.
- ⁹⁴) Umfassende Arbeiten von I. G. Höchst (*Bestian* u. *H. Greune*), I. 67263 und weitere.
- ⁹⁵) *M. Böggemann* u. *O. Bayer* u. I. 70299 (I. G. Ludwigshafen v. 8. 1941).
- ⁹⁶) Monoisocyanate des Pyrens und Azobenzois sind bereits zur Charakterisierung von Eiweißverbindungen vorgeschlagen worden.



wurden von uns hergestellt.

- ⁹⁷) I. 76822 v. 2. 1944, *W. Bunge*, *O. Bayer*, *E. Müller*; I. 77170 v. 3. 1944, *W. Bunge* u. *O. Bayer*.

war umständlich und die Ausbeuten mäßig. Die Literaturangaben über die aliphatischen Diisocyanate waren für eine technische Anwendung alles andere als ermutigend. Als wir nun mit unseren Arbeiten starteten, schien es fast so, als ob der Gedanke hochmolekulare Verbindungen mittels der Diisocyanate aufzubauen, an der Unmöglichkeit dieselben in großen Mengen herstellen zu können, scheitern müßte. In nühevoller Arbeit wurden jedoch alle Schwierigkeiten überwunden.

Heute wissen wir, daß für die technische Diisocyanat-Herstellung nur die Umsetzung der Diamine mit Phosgen in Frage kommt. Alle übrigen Möglichkeiten wie z. B. die Oxydation von Isonitrilen mit Sauerstoff, Einwirkung von KCNO auf die Di-schwefelsäureester von Glykolen scheiterten oder waren nicht wirtschaftlich wie die Umsetzung der Chloride von Dicarbonsäuren mit Na₂N₃⁹⁸) oder die Einwirkung von H₂O abspalten den Mitteln auf Dihydroxamsäuren⁹⁹).

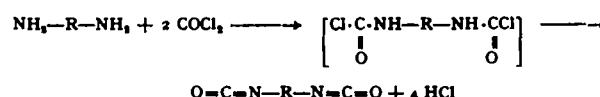
Da die Einwirkung von Phosgen auf Basen einerseits einen sehr energischen Eingriff darstellt und die entstandenen Diisocyanate andererseits sehr reaktionsfreudige Stoffe sind¹⁰¹), ist die Auswahl der für die Phosgenierung zur Verfügung stehenden Basen eingeschränkt.

Aliphatische Diamine lassen sich von C₄ aufwärts¹⁰²), gut, noch besser die einfachen aromatischen Diamine in die Diisocyanate überführen. Die aus Acrylnitril und Glykolen billig herstellbaren Ätherdiamine, z. B. NH₂(CH₂)₄ · O · (CH₂)₄ · NH₂ scheiden für die Polyurethanchemie leider aus, da sie durch COCl₂ in OCN · (CH₂)₄Cl gespalten werden¹⁰³).

Als Standard-Diisocyanate werden neben den Spezialprodukten großtechnisch hergestellt:

- a) das 1,6-Hexamethylendiisocyanat¹⁰⁴) und
- b) das 2,4-Toluylen- u. U. im Gemisch mit 2,6-Toluylenendiisocyanat¹⁰⁵).

Die Umsetzung der Diamine mit COCl₂



kann in 4 Varianten durchgeführt werden:

- a) die direkte Basenphosgenierung,
- b) die Chlorhydratphosgenierung,
- c) die Gasphasenphosgenierung,
- d) die Carbaminsäurephosgenierung.

Abgesehen von Verfahren c) müssen alle Diisocyanate im Lösungsmittel hergestellt werden. Praktisch kommen hierfür nur Kohlenwasserstoffe (Toluol) und deren Chlor-Derivate, wie CCl₄, Mono-Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol in Frage.

Um gute Ausbeuten an Isocyanaten zu erhalten, muß man die freie Amino-Gruppe irgendwie vor der alzu energischen Einwirkung des Phosgens schützen. Dies erreicht man, indem man die Chlorhydrate phosgeniert. Mit den freien Basen entstehen,

⁹³) W. Siefken beschäftigte sich schon seit 1934 mit der Herstellung der verschiedensten Mono-Isocyanate (I. 52924 v. 7. 1935); I. von Braun u. H. Deutsch (Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2199 [1935]) versuchten Pentamethylendiisocyanat aus Dibrompentan + AgCNO zu erhalten; Curtius u. Mitarb. stellten auf dem Azid-Weg das Äthylendiisocyanat und das 1,1'-Butandilisocyanat her (J. prakt. Chem. 105, 300, 316; 126, 83 u. 234); Fr. Schmidt (Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1587 [1922]) hat über das Korksaureäldiazid das Hexamethylendiisocyanat, aromatische Diisocyanate (aus m- und p-Phenyldiamin sowie Benzidin) haben Gattermann u. Rempelmeyer (Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2604 [1885]) und Snape (J. chem. Soc. [London] 49, 254) dargestellt.

W. Siefken hat zum ersten Mal aliphatische Diisocyanate aus den Chlorhydraten der Diamine mit Phosgen erhalten. Das schwierige Problem der technischen Diisocyanat-Herstellung wurde im wesentlichen gelöst von den Herren W. Siefken, Prell, H. Schwarz, Püter u. G. Spleißberger.

⁹⁴) Die Umsetzung von Dicarbonsäurechloriden mit Na-azid geht nur mit bestimmten Sorten gut. — Weitere neue Laborverfahren für Isocyanate s. Kapitel: Isocyanat-Abspalter.

⁹⁵) Anm. I. 72230 v. 5. 1942 (Wolfen).

⁹⁶) Größere Diisocyanat-Mengen, die unter 0,1 mm Hg. oberhalb 180°, sieden, und Diisocyanate sind nicht mehr ohne große Verluste destillierbar und nur dann zu reinigen, wenn sie gut kristallisieren.

⁹⁷) Äthylendiisocyanat ist nur über den Azid-Weg aus Bernsteinsäure darstellbar.

⁹⁸) Nur solche aliphatischen Ätheramine, deren HCl-Salze hervorragend in Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind, wie z. B. C₄H₉ · O(CH₂)₄NH₂ und unterhalb 80° phosgeniert werden können, geben die Ätherisocyanate. Selbst bei der Phosgenierung von p-Phenetidin entsteht etwas



⁹⁹) Anwendung in erster Linie für Linearpolymere.

¹⁰⁰) Anwendung für Lacke, Klebstoffe und Schaumstoffe. Das Gemisch ist ein Öl, das 2,4-Derivat schmilzt bei 28°.

besonders bei den aliphatischen Aminen, Harnstoffe¹⁰⁴⁾ und andere unlösliche Nebenprodukte. In einfacher Weise läßt sich der Schutz der Amino-Gruppe auch dadurch erzielen, daß man das Diamin in der Kälte in eine vorgelegte Phosgen-Chlorbenzol-Lösung einträgt¹⁰⁵⁾, wobei sich zunächst ein Gemisch aus Carbaminsäurechloriden und Chlorhydraten abscheidet.

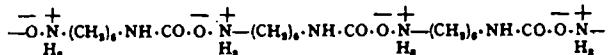
Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, wird die COCl_2 -Einführung unter Temperatursteigerung bis zur Siedehitze solange fortgesetzt, bis völlige Lösung eingetreten ist (Dauer ca. 8 h). Die Abtrennung erfolgt durch fraktionierte Destillation. Nach diesem Verfahren a) werden technisch die Desmodure T und R hergestellt. (R kann nicht weiter gereinigt werden).

Die Phosgenierung der Chlorhydrate (b) wird technisch nicht durchgeführt. Sie empfiehlt sich aber als Labormethode vor allem für aliphatische Diamine und gibt umso bessere Ausbeuten, je kohlenstoff-reicher die Basen bzw. je lipoidlöslicher deren Salze sind.

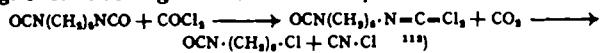
Einfache aromatische Diamine lassen sich im Labormaßstab überraschenderweise auch in der Gasphase phosgenieren. Das Diamin wird in einem indifferenten Gasstrom verdampft und bei ca. 400° mit COCl_2 umgesetzt. Die Diamine der Benzol-Reihe liefern z. T. vorzügliche Ausbeuten¹⁰⁶⁾.

Das Carbaminsäureverfahren¹⁰⁷⁾ ist nur auf aliphatische Amine anwendbar und wird technisch als Fließverfahren¹⁰⁸⁾ zur Herstellung von 1,6-Hexandiisocyanat ausgeübt.

In einer Lösung von Hexamethyldiamin in o-Dichlorbenzol wird im verbleiten Kessel Kohlensäure eingeleitet, wobei sich unter Erwärmung auf $\sim 90^\circ$ wahrscheinlich das Polycarbaminat



gallertartig abscheidet. Die Masse wird dann in einen V2A-Kessel gedrückt, mit Sole auf 0° heruntergekühlt und 2 Mol COCl_2 eingeleitet, wobei unter CO_2 -Entwicklung sich das Carbaminsäurechlorid bildet. Hierauf läßt man die Suspension in einen dritten auf ca. 150° geheizten Kessel unter weiterer COCl_2 -Einführung langsam einlaufen. Dabei entsteht unter starker HCl -Entwicklung das Diisocyanat. Nach etwa 20-stündiger Gesamtreaktionsdauer (im Labor erheblich kürzer) ist dann völlige Lösung eingetreten. Infolge der bereits stark exotherm verlaufenden Carbonat-Bildung geht die Phosgen-Einwirkung von Anfang an wesentlich milder vor sich, und es treten vor allen Dingen die unerwünschten Polyharnstoff-Bildungen nur in untergeordnetem Maße ein. Die schwach bräunlich gefärbte o-Ölösung wird nun durch gemeinsames Überreissen des o-Öls mit dem Hexanidisocyanat von den die Polymerisation des Isocyanats stark beschleunigenden Rückständen (FeCl_3) befreit und anschließend durch eine kontinuierliche Feindestillation zerlegt. Die Ausbeuten an reinem 100%igem Isocyanat betragen im Labor bis zu 88% und im Betrieb z. Zt. 70% d. Th. Wir hoffen jedoch, in Zukunft mit einer durchschnittlichen Betriebsausbeute von 85% d. Th. rechnen zu können¹¹¹⁾. Aus dem Rückstand läßt sich durch Verseifen mit Alkali das Diamin regenerieren. Als Nebenprodukt der COCl_2 -Einwirkung entsteht in Mengen von 5 bis 7% das 1-Chlor-6-hexylisocyanat, wobei sich an einer Isocyanat-Gruppe möglicherweise folgende Reaktion abspielt:



¹⁰⁴⁾ Diarylharnstoffe setzen sich mit Phosgen bei energischer Einwirkung weiter zu Isocyanaten um. Harnstoffe mit aliphatischen Resten reagieren in anderer Weise.

¹⁰⁵⁾ J. 67186 v. 6. 1940, G. Taube u. H. Rinke.

¹⁰⁶⁾ I. 77294 v. 4. 1944, Modersohn, D. Delfs u. Schwäbel, s. auch I. 69990, v. 7. 1941, I. O. Ludwigshafen.

¹⁰⁷⁾ I. 71344 v. 1. 1942, Patter u. Delfs.

¹⁰⁸⁾ I. 77146 v. 4. 1944, E. Hartmann.

¹¹¹⁾ D. h. 100 kg Hexamethyldiamin würden ca. 140 kg Hexanidisocyanat ergeben. Da die Gewichtsvermehrung letzten Endes durch Einfügen von CO zustandekommt, dürfte der Gestehpreis eines Diisocyanats nicht höher als der seines Ausgangsdiamins liegen.

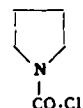
¹¹²⁾ In Anlehnung an die v. Braunsche Chlorphosphor-Spaltung. Durch sehr intensive Phosgen-Einwirkung kann man das Hexanidisocyanat schließlich in 1,6-Dichlorhexan überführen. — Das Chlorhexylisocyanat, das bei einer Großfabrikation in beträchtlichen Mengen zwangsläufig anfällt, kann man mit guten Ausbeuten in $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_6\text{NH}_2$ und in $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_6\text{OH}$ überführen.

Die zur Isocyanat-Herstellung erforderliche Phosgen-Menge beträgt im Betrieb ca. 130% d. Th. Die Wiedergewinnung des stark durch HCl und CO_2 verdünnten Phosgens geschieht durch Auswaschen mit kaltem o-Dichlorbenzol.

Die fabrikatorische Darstellung dieser äußerst reaktionsfähigen Diisocyanate in höchster Reinheit und mit vorzüglicher Ausbeute ist als technische Leistung hervorzuheben¹¹³⁾.

Diamine und Glykole

Für Polyurethanfasern kommen — wie bereits auf Seite 261 ausgeführt — nur unverzweigte Diamine und Glykole, möglichst mit einer geringen Anzahl CH_2 -Gruppen in Frage. Das 1,4-Diaminobutan, das künftig von allen Diaminen am billigsten zugänglich ist¹¹⁴⁾, konnte bis jetzt nur in ein Diisocyanat von 98%iger Reinheit übergeführt werden. Als Nebenprodukt entsteht immer das schwer abtrennbare, kettenabbrechende



Für das 1,6-Hexamethylendiamin fanden wir einen neuen z. Zt. in Ausarbeitung befindlichen Weg¹¹⁵⁾. 1,4-Butandiol¹¹⁶⁾ (nur Alkohole mit Allyl-Konfiguration!) setzt sich bei 70° in wäßriger $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung mit 75%iger Ausbeute zum $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ um, das durch Hydrieren in das 1,6-Diamin übergeführt wird¹¹⁷⁾. (Totalsynthese aus Acetylen, HCN und Formaldehyd!).

Von den Glykolen ist das billigst zugängliche 1,4-Butandiol glücklicherweise auch für die Faserherstellung das bestgeeignete. Glykole, die durch katalytische Reduktion von Dicarbonsäureestern hergestellt werden, dürften zu teuer sein. Für die Mischurethane sind die billigen und bereits großtechnisch hergestellten Thioglykol, Diäthylenglykol usw. gut brauchbar.

Für vernetzbare Polyurethane kann man praktisch alle Triole verwenden.

Die aromatischen Di- und Triamine werden bereits seit Jahrzehnten in großem Maßstab als Farbzwischenprodukte hergestellt.

Der Ausbau der Diisocyanatchemie ist das Ergebnis einer schönen Gemeinschaftsarbeit aus den Jahren 1937–1945. Manchmal war es ein guter Gedanke, oft eine glückliche Beobachtung und bisweilen auch geschickteste Experimenterkünste, die uns den Erfolg bescherten.

Seit dem Start mit unserem grundlegenden DRP. 728981 vom 11. 11. 1937, von dem praktisch alle nachfolgenden abhängig sind, wurden allein aus den Laboratorien der ehemaligen I. G. Farbenindustrie, vornehmlich aus dem Wiss. Hauptlaboratorium der I. G. Leverkusen, bis Ende 1944 ca. 260 deutsche Patente auf diesem neuen Arbeitsgebiet angemeldet.

Die wissenschaftlichen Arbeiten werden nicht nur von uns, sondern jetzt auch von zahlreichen Laboratorien des In- und Auslandes fortgeführt. Wir wollen nur hoffen, daß die befohlene Demontage der Fabrikationsanlagen nicht das Ende dieser aussichtsreichen industriellen Entwicklung in seinem Ursprungsland bedeutet.

Eintrag am 25. Nov. 1947. [A 80].

¹¹³⁾ Zwischen-Produkten-Abteilung und Wissenschaftl. Hauptlaboratorium, Leverkusen.

¹¹⁴⁾ $\text{HCN} + \text{CH} \equiv \text{CH} \xrightarrow{\text{CuCl}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \xrightarrow{\text{alkalisch}} \text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN} \xrightarrow{\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2} (\text{P. Kurtz, Leverkusen})$

¹¹⁵⁾ Anm. I. 73281 v. 1. 1944, P. Kurtz; und weitere Zusätze.

¹¹⁶⁾ Techn. zugänglich über die Reppe-Synthese aus $\text{OH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ durch Hydrieren mit Raney-Eisen.

¹¹⁷⁾ Anm. I. 78499 v. 11. 1944, R. Schröder.