

gehörten, teils für Industrieunternehmen tätig sind. Niemand, der ihn damals sah und hörte, konnte ahnen, daß er uns so bald durch eine Verkettung unglücklicher Umstände entrissen werden würde.

Nun, da wir ihn für immer verloren haben, fühlen seine Kollegen und Mitarbeiter in stärkstem Maße das Fehlen seiner wissenschaftlichen Anregungen, seiner unermü-

chen Arbeitskraft und seiner beispielgebenden, stets hilfsbereiten und für den Fortschritt der Wissenschaft begeisterten Persönlichkeit. Seiner Witwe wendet sich heute das aufrichtige Mitgefühl aller Freunde zu, die ihr zugleich aufrichtigen Dank für all die menschliche Hilfe wissen, die sie dem Dahingegangenen während 30 Jahren in so reichem Maße entgegengebracht hat.

H. Mark, Brooklyn

Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan“

II. Teil

9. Mitteilung über Polyurethane¹⁾

Von Dr. ERWIN MÜLLER, Prof. Dr. OTTO BAYER, Dr. SIEGFRIED PETERSEN,
Dr. HANS-FRANK PIEPENBRINK †, Dr. FRITZ SCHMIDT,
Dr. ERWIN WEINBRENNER, Leverkusen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

In der 6. Mitteilung über Polyurethane wurde beschrieben, daß lineare Polyester aus Adipinsäure und einfachen Glykolen durch einen Überschuß an Diisocyanaten, vor allen Dingen durch Naphthylen-1,5-diisocyanat, gleichzeitig verlängert und in sog. „Isocyanatpolyester“ überführt werden können, welche an ihren Enden Isocyanatgruppen tragen. Während nun damals die Vernetzung zum gummielastischen Kunststoff (Vulcollan) mit Wasser vorgenommen wurde, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit anderen Vernetzungsmitteln wie z. B. Glykolen, Aminoalkoholen, Diaminen u. anderen bifunktionellen Verbindungen. Der Vernetzungsmechanismus wird für jeden Fall diskutiert; es wird gezeigt, daß die chemische Natur des Vernetzungsmittels auf die Eigenschaften des Vulcollans einen wesentlichen Einfluß ausübt. Der Verarbeitung werden durch die angegebenen Verfahren neue Wege gewiesen, insbes. ist ein Lösungsmittelfreies Vergießen des Vulcollans möglich geworden.

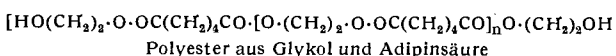
Die als Ausgangsmaterialien für das Vulcollan dienenden Polyester sind linear aufgebaut und tragen an den Kettenenden freie Hydroxyl-Gruppen. Sie besitzen ein Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 2000. Das Diisocyanat reagiert zunächst mit den Hydroxyl-Gruppen in der Weise, daß mehrere Polyesterketten über Urethan-Gruppen miteinander verknüpft werden. Im allgemeinen verwendet man einen Überschuß von etwa 30% Diisocyanat über die der Hydroxyl-Zahl des Polyesters entsprechende Menge. Das hat zur Folge, daß wahrscheinlich etwa 2–3 Polyesterketten miteinander zu einer linearen Makromolekel verknüpft werden, die an ihren Enden freie Isocyanat-Gruppen trägt. Dieser sog. Kettenverlängerung zum „Isocyanatpolyester“ folgt die Umsetzung mit Wasser, wobei unter CO₂-Entwicklung eine weitere Kettenverlängerung über Harnstoff-Gruppen abläuft. Da die Harnstoff-Gruppe über reaktionsfähige Wasserstoff-Atome verfügt, die ihrerseits mit Isocyanaten reagieren, liegt hier der Angriffspunkt für die Vernetzung. Das Wasser wirkt daher als Verlängerungs- und Vernetzungsmittel. Zusammenfassend wurden bei dem Aufbau der neuen Produkte 3 Stufen unterschieden:

- 1) die Herstellung des linearen Polyesters,
- 2) die Kettenverlängerung zum „Isocyanat-Polyester“,
- 3) die Harnstoff-Bildung mit Wasser und Vernetzung,

¹⁾ 1. Mittlg. O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 549, 286 [1941]. 2. Mittlg. O. Bayer, diese Ztschr. 59, 257–272 [1947]. 3. Mittlg. R. Hebermehl, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 8, 123 [1948]. 4. Mittlg. W. Sieffen, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949]. 5. Mittlg. S. Petersen, ebenda 562, 205 [1949]. 6. Mittlg. O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, E. Windemuth, diese Ztschr. 62, 57–66 [1950]. 7. Mittlg. W. Brenschede, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 191–200 [1950]. 8. Mittlg. A. Höchtl, Kunststoffe 40, 221–232 [1950].

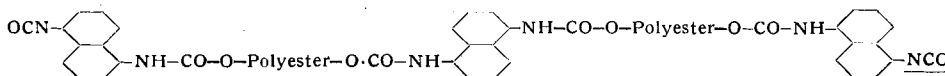
die bereits einer eingehenden Betrachtung unterzogen wurden²⁾.

Gegenstand unserer weiteren Arbeiten war zunächst die Vernetzungsreaktion, während die Herstellung der linearen Polyester und die Kettenverlängerung zum Isocyanatpolyester unverändert übernommen wurden. Die für die Untersuchungen verwandten Polyester, die durch thermische Veresterung von Glykolen mit Dicarbonsäuren erhalten wurden, beschränkten sich auf den Glykol-adipinsäureester einerseits und den 1,2-Propylenglykol-adipinsäureester andererseits bzw. auf Mischungen beider Ester.



Diese beiden Typen zeichneten sich vor allen anderen durch die guten mechanischen Eigenschaften der daraus entstehenden Produkte aus und wurden deshalb auch für die folgenden Untersuchungen beibehalten. Sie unterscheiden sich insofern, als der Glykol-adipinsäureester Materialien liefert, die bei längerem Lagern in der Kälte wie auch bei Raumtemperatur meist verharren. Der Propylenglykol-polyester oder auch Mischungen von Propylenglykol- und Glykol-adipinsäurepolyester, die mindestens 30 Teile Propylenglykol-polyester enthalten, liefern dagegen mit Sicherheit vollkommen kältefeste und lagerfähige Produkte.

Die Verlängerungsreaktion, die nach folgendem Schema zum Isocyanatpolyester führt, wurde mit entwässertem Ester und 1,5-Naphthylen-diisocyanat ausgeführt.



²⁾ Diese Ztschr. 62, 57–66 [1950]. DRP.-Anm. F 2907 39/c v. 10. 7. 1944.

Auch die Mengenverhältnisse waren zunächst wieder so gewählt, daß 2 bis 3 Polyesterketten miteinander verknüpft wurden, was durch einen etwa 30proz. Isocyanat-Überschuß über die sich auf die OH-Zahl berechnende Menge erreicht wird. Die so erhaltenen Isocyanatpolyester werden nun mit den verschiedensten Vernetzungsmitteln behandelt. Zunächst sei nochmals auf die Vernetzungsreaktion des Isocyanatpolyesters mit Wasser hingewiesen.

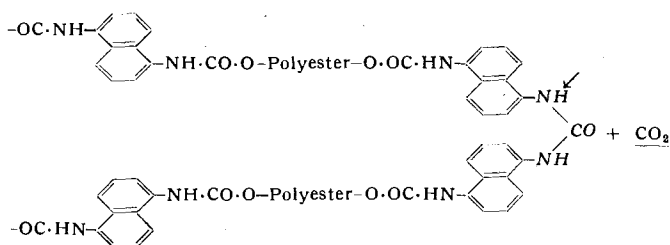
Diskussion verschiedener Vernetzungsmöglichkeiten der Isocyanatpolyester

Wasser

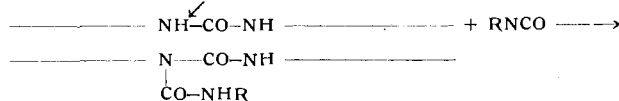
Bekanntlich reagieren Isocyanate mit Wasser unter Bildung von Harnstoff und Kohlensäure



Das Wasser verknüpft dabei 2 Isocyanat-Molekeln zu einem symmetrischen Harnstoff. Es verhält sich also dem Isocyanat gegenüber wie eine bifunktionelle Verbindung. Auf den Isocyanatpolyester übertragen, bewirkt das Wasser zunächst eine weitere Kettenverknüpfung über Harnstoff-Gruppen, wobei ebenfalls CO_2 entsteht.



Die Wasserstoff-Atome der Harnstoff-Gruppe sind nun ihrerseits in der Lage, mit noch vorhandenem Isocyanatpolyester zu reagieren. Bei niedermolekularen, zweiseitig substituierten Harnstoffen sind solche Umsetzungen mit Isocyanaten bekanntgeworden. Sie verlaufen nach folgendem Schema:



Diese Reaktion bringt für den Fall des Isocyanatgruppenhaltigen Polyesters aber die Vernetzungsstelle, die zu dreidimensionalen Riesenmolekeln führt.

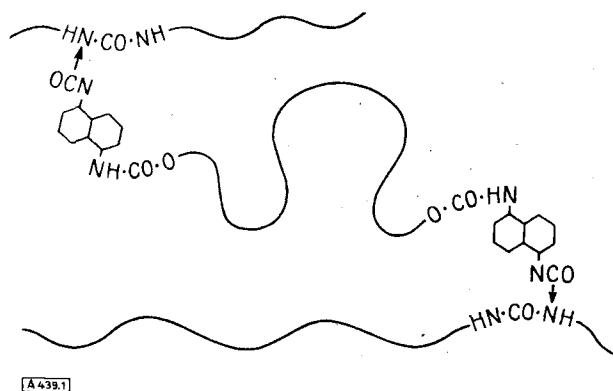


Bild 1

Schwefelwasserstoff

Es war naheliegend, an Stelle des Wassers die entsprechende Schwefel-Verbindung, den Schwefelwasserstoff, zu verwenden. Schwefelwasserstoff reagiert mit Isocyanat-

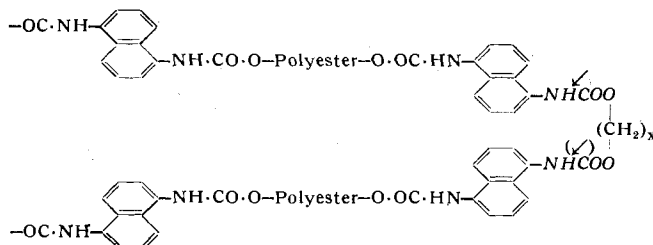
ten unter Bildung von symmetrischen Harnstoffen und Kohlenoxysulfid³⁾



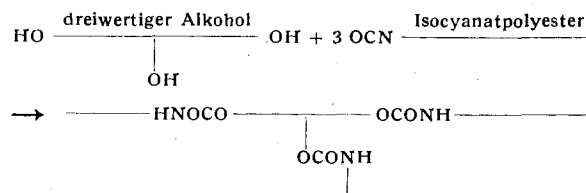
Beim Übertragen der Reaktion auf den Isocyanatpolyester spielt sich der gleiche Vorgang ab, und man erhält Schwefel-freie Materialien, die mit den durch Wasser vernetzten Produkten identisch sind. Da sie sich auch in ihrer Konstitution von letzteren nicht unterscheiden, so ist es auch nicht verwunderlich, daß sowohl der gesamte Reaktionsablauf wie auch die mechanischen Werte der erhaltenen Materialien die gleichen sind. Eine technische Bedeutung ist daher der Schwefelwasserstoff-Vernetzung wegen der unangenehmen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs nicht beizumessen, zumal das Verfahren gegenüber der Wasservernetzung keine Vorteile bietet.

Glykole

Es war nun von Interesse, festzustellen, wie sich andere bifunktionelle Komponenten wie z. B. Glykole dem verlängerten Isocyanatpolyester gegenüber verhalten. Wie zu erwarten war, tritt auch hier eine Verlängerung des Isocyanatpolyesters ein, die zwar diesmal nicht über eine Harnstoff-Gruppe, sondern über zwei dicht benachbarte Urethan-Gruppen verläuft:



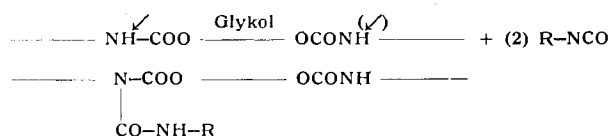
Diese Reaktionsstufe ist mit einer gewissen Viscositätssteigerung verbunden. [Wählt man nun die Mengenverhältnisse so, daß die Glykol-Menge geringer ist oder in nahezu äquivalentem Verhältnis zu den freien Isocyanat-Gruppen des verlängerten Isocyanatpolyesters steht, so bleibt die Reaktion nicht bei dieser Stufe stehen, sondern führt allmählich über einen hochviscosen Zustand zu einem bröckligen, unlöslichen Material, das bei der weiteren Verarbeitung hochwertige kautschukelastische Produkte gibt.] Der Ablauf der Vernetzungsreaktion ist zunächst hierbei nicht ohne weiteres ersichtlich. Aus früheren Arbeiten war uns bekannt, daß dreiwertige Alkohole, mit dem Isocyanatpolyester zur Reaktion gebracht, vernetzte Produkte ergeben, die jedoch eine sehr geringe Kerbzähigkeit aufweisen. Bei diesem Aufbauprinzip entstehen am Ende einer jeden Isocyanat-Esterguppe Vernetzungsstellen, die in regelmäßigen Abständen über die Molekel verteilt sind.



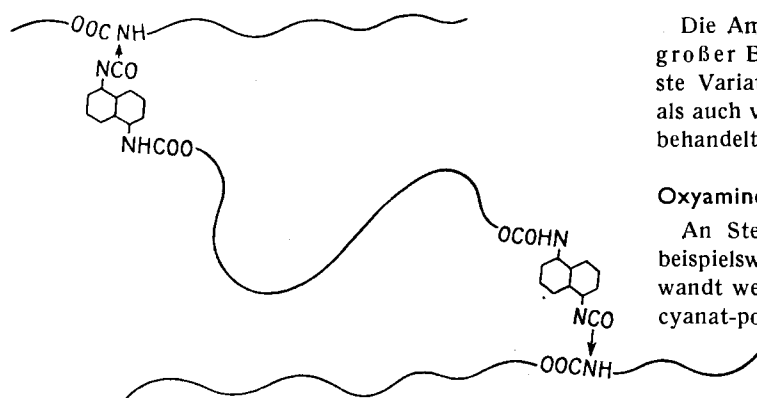
Bei Verwendung von zweiwertigen Glykolen ist diese Vernetzungsstelle nicht ohne weiteres gegeben, und man muß daher zu der Annahme neigen, daß analog zu der Harnstoff-Vernetzung es hier die Wasserstoff-Atome der benachbarten Urethan-Gruppen sind, die ihrerseits zur Umsetzung mit NCO-Gruppen geeignet sind. Dabei bleibt

³⁾ A. Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 2, 30 [1869].

offen, ob eine oder zwei Urethan-Gruppen in die Reaktion eintreten. Bei niedermolekularen substituierten Urethanen sind derartige Umsetzungen mit Isocyanaten bekanntgeworden⁴⁾. Sie verlaufen nach folgendem Schema:



Auf den mit Glykol behandelten Isocyanatester übertragen, liegt daher wahrscheinlich der Angelpunkt für die Vernetzung in den neu gebildeten Urethan-Gruppen.



[A439.2]

Bild 2

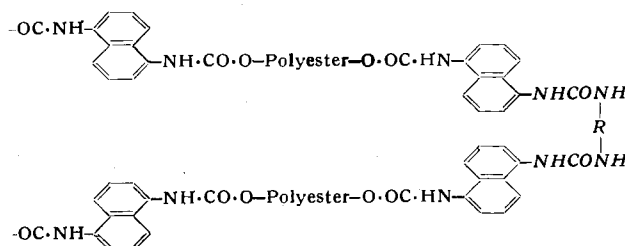
Besonders hervorzuheben ist, daß die gesamte Glykol-Vernetzung nur mit reaktionsfähigen Isocyanaten, die auch in der 6. Mitteilung über Polyurethane als „sperrige“ Isocyanate⁵⁾ erwähnt sind, möglich ist.

Dimercaptane

Ersetzt man in den Glykolen den Sauerstoff durch Schwefel, so gelangt man zu den Dimercaptanen, die ebenfalls, allerdings sehr langsam, unter Bildung von Thiourethanen reagieren. Deshalb hat diese Reaktion keine praktische Bedeutung.

Diamine

In den Rahmen unserer Arbeiten über neuartige Vernetzungsmittel wurden auch die Diamine mit einbezogen. Der Gedanke war besonders naheliegend, da ja bekanntlich Isocyanate mit Aminen unter Bildung von symmetrischen, disubstituierten Harnstoffen reagieren, auf deren Bedeutung bei der Wasservernetzung wir bereits hingewiesen haben. Bei der Umsetzung des Isocyanatpolyesters mit Diaminen tritt die Verknüpfung der Isocyanat-Polyesterketten über zwei dicht benachbarte Harnstoff-Gruppen ein:



Gleichzeitig reagieren nun aber auch die überschüssigen Isocyanat-Gruppen mit den Wasserstoff-Atomen der be-

nachbarten Harnstoff-Gruppen, wodurch die Vernetzungsreaktion ausgelöst wird. Sowohl bei der Wasservernetzung wie auch bei der Amin-Vernetzung stellt die Harnstoff-Gruppe den Angelpunkt für die Vernetzung dar. Ein wesentlicher Unterschied bei der Vernetzungsreaktion besteht jedoch darin, daß bei der Wasservernetzung zwei Isocyanat-polyesterketten über eine Harnstoff-Gruppe verknüpft werden, unter Bildung von 1 Mol CO₂, während dem die Amin-Vernetzung additiv verläuft und zwei Isocyanat-polyesterketten über zwei benachbarte Harnstoff-Gruppen verknüpft.

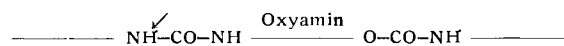
Wasservernetzung: $\text{NH-CO-NH} + \text{CO}_2$

Amin-Vernetzung: $\text{NH-CO-NH} + \text{NH-CO-NH}$

Die Amin-Vernetzung ist für das Vulcollan-Gebiet von großer Bedeutung und gestattet vor allem weitgehendste Variationsmöglichkeiten sowohl von der Diisocyanat- als auch von der Diamin-Seite, die im speziellen Teil näher behandelt werden.

Oxyamine

An Stelle der Diamine können auch Oxyamine wie beispielsweise Äthanolamin als Vernetzungsmittel verwandt werden. Hierbei tritt die Verknüpfung zweier Isocyanat-polyestergruppen über eine Urethan- und eine Harnstoff-Gruppe ein, die dicht benachbart sind.

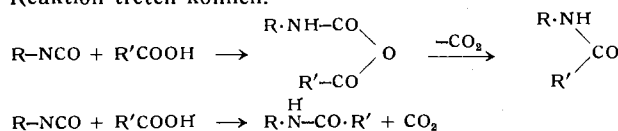


Wahrscheinlich wird in diesem Falle die Harnstoff-Vernetzung als die leichter verlaufende Reaktion gegenüber der Urethan-Vernetzung den Vorzug haben.

Dicarbonsäuren

Abschließend sei noch auf die Umsetzung der Isocyanatester mit Dicarbonsäuren hingewiesen, die ebenfalls zu vernetzten Produkten führt. Nach Literaturangaben⁶⁾ reagieren Isocyanate mit Carbonsäuren unter Bildung von Carbon-carbamin-säureanhydriden, die dann unter CO₂-Abspaltung in disubstituierte symmetrische Harnstoffe zerfallen.

Es kann aber auch eine unmittelbare CO₂-Abspaltung stattfinden, die dann zu substituierten Carbonamiden führt. In beiden Fällen entstehen Gruppen mit reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen, die mit Isocyanat weiter in Reaktion treten können.



Setzt man daher den Isocyanatpolyester mit einer Dicarbonsäure wie beispielsweise Maleinsäure um, so kann wiederum eine Verknüpfung der Isocyanatester-Gruppen über zwei benachbarte Harnstoff- oder Carbonamid-Gruppen eintreten, die in bekannter Weise mit überschüssigen Isocyanat-Gruppen unter Vernetzung reagieren.

Wir können also beim Aufbau der neuartigen gummielastischen Stoffe drei wesentliche Vernetzungsarten unterscheiden:

- 1) die Vernetzung mit Wasser,
- 2) die Vernetzung mit Glykolen,
- 3) die Vernetzung mit Diaminen.

Während die Wasservernetzung schon genügend erörtert worden ist, sollen die Glykol- und die Diamin-Vernetzung einer eingehenden Betrachtung unterzogen werden.

⁴⁾ Versuche von H. Rinke.

⁵⁾ Vgl. DRP.-Anm. F 2824 39/c v. 17. 1. 1944; DRP.-Anm. F 2972 39/c v. 12. 4. 1944.

⁶⁾ C. Nägeli u. A. Tyabji, Helv. Chim. Acta 17, 947 [1934].

Die Vernetzung mit Glykolen^{*)}

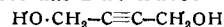
Ausgangspunkt bildet, wie schon erwähnt, der verlängerte Isocyanatester. Die Verlängerung geschieht in erster Linie mit dem 1,5-Naphthylendiisocyanat, aber auch die isomeren Diisocyanate sowie die der Diphenyl-Reihe, insbesondere die der Pyren-, Fluoren- und Chrysen-Reihe sind der Reaktion zugänglich, während die aliphatischen sowie die Diisocyanate eingliedriger Kerne nur unter bestimmten Bedingungen geeignet sind.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen: Zunächst wird der Ester sorgfältig entwässert, damit das Wasser als Vernetzungsmittel ausgeschaltet ist, was durch Aufschmelzen im Vakuum bei 120–130° geschieht. Der entwässerte Ester wird mit dem Diisocyanat dann bei 130° umgesetzt. Die Reaktion verläuft schwach exotherm und ist nach wenigen Minuten beendet. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, daß normalerweise 2–3 Polyesterketten miteinander verknüpft werden, was bei einer OH-Zahl von 50 einem Verbrauch von 15–16 % 1,5-Naphthylendiisocyanat entspricht. Dieser Isoocyanatpolyester stellt eine gießbare Schmelze dar und ist auch bei höherer Temperatur, sofern man ihn vor dem Zutritt von Feuchtigkeit schützt, einige Stunden unverändert haltbar. Bei extrem langem Erhitzen oder auch beim Lagern von Lösungen tritt im Laufe von 1–2 Wochen, selbst bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß, Gelierung ein, die auf eine Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. Diese Erscheinung ist offenbar auf die im verlängerten Isoocyanatester vorhandenen Urethan-Gruppen zurückzuführen, deren Wasserstoff-Atome mit den Isoocyanat-Gruppen in der oben angedeuteten Weise reagieren.

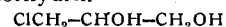
Außerordentlich beschleunigt wird die Vernetzung der Isoocyanatpolyester, wenn man ein Glykol, wie z. B. 1,4-Butylenglykol, in die flüssige Schmelze bei etwa 130° einträgt. Nach wenigen Minuten macht sich dann eine Viskositätssteigerung bemerkbar, bis schließlich über die verschiedenen Zwischenzustände der Kondensation ein bröckliges Material entsteht, das auf Friktionswalzen zu einem zusammenhängenden Fell verwalzt werden kann. Das

Walzfell wird dann wie üblich bei 150–170° unter einem Druck von 50–200 kg/cm² zu beliebigen Formlingen verpreßt.

Als Vernetzungsmittel können die verschiedenartigsten Glykole verwandt werden. Es eignen sich sowohl aliphatische, cycloaliphatische, aromatische wie auch ungesättigte Glykole. Man hat daher im Gegensatz zu der Wasservernetzung eine Fülle von Produkten, die sich als Vernetzer in den Reaktionsmechanismus einbauen lassen. Da nun jedes Glykol die Eigenschaften des Endproduktes in irgendeiner Weise beeinflusst, ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, gummielastische Stoffe mit verschiedenartigen Eigenschaften aufzubauen. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete das Butindiol



Wir erhielten damit Produkte, die in ihren Eigenschaften den wasservernetzten Materialien identisch waren. Auch das Butendiol verhielt sich ebenso, so daß wir zunächst das Eintreten der Vernetzungsreaktion auf die ungesättigte Bindung zurückführten. Wir fanden jedoch im Verlaufe der weiteren Arbeiten, daß auch gesättigte Chlor-haltige Glykole wie α -Chlorhydrin



der Reaktion zugänglich sind. Schließlich stellte sich heraus, daß auch der einfachste Vertreter, das Äthylenglykol, wenn auch nicht besonders gut, für die Vernetzungsreaktion geeignet war. Sehr gute Produkte wurden auch dann mit Butandiol erhalten. Sie entsprachen in ihren Eigenschaften ebenfalls den mit Wasser vernetzten Materialien, während bei Verwendung von Di- oder Triäthylenglykol ausgesprochen weiche Produkte mit niedriger Belastung entstanden. Auch die Monoäther des Glycerins sowie Glykole, die Schwefel enthalten, wie Thio-diäthylenglykol, erwiesen sich als brauchbar. Besonders geeignet waren cyclische Glykole wie Chinit oder Brenzkatechin, die zwei sekundäre Alkohol-Gruppen enthalten. Sogar Glykole mit tertiären OH-Gruppen wie Pinakon wurden noch mit Erfolg verwendet. Die Tabelle 1 bringt eine Übersicht über Vernetzungsreaktion mit den verschiedenartigsten Glykolen und die dabei erhaltenen mechanischen Werte.

^{*)} E. Müller, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt u. E. Weinbrenner: DBP. 831 772 v. 24. 2. 1949 (U.S.-Prior. 12. 1. 1949) (Le A 89). Verfahren zur Herstellung hochmolekularer vernetzter Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man organische lineare Polyester, welche Hydroxyl-Endgruppen enthalten und zumindest größtenteils aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Glykolen aufgebaut sind, mit einem Überschuß an org. Diisocyanaten über die zur Reaktion mit den Hydroxyl-Gruppen erforderlichen Mengen reagieren läßt und in die so erhaltenen Isoocyanatpolyester ein Glykol einmisch, worauf man die Glykole mit den Isoocyanat-Gruppen unter gleichzeitiger Formgebung reagieren läßt.

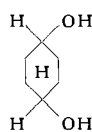
Polyester	1,5-Naphthylendiisocyanat %	Vernetzungsmittel %	Zerreiße-festigkeit kg/cm ²	Bruch-dehnung %	Struktur kg/cm ²	Elasti-zität	Belastung bei 300 % Dehnung kg	Härte °Shore
Glykol-adipinsäure-ester OH-Zahl 50	16	2 % Butandiol	340	700	150	59	74	84
Mischung 70:30 ^{*)}	16	2 % Butandiol	280	680	125	57	49	75
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	2 % Butandiol	224	830	75	43	60	76
Glykol-adipinsäure-ester	16	Chinit 2,2 %	384	600	175	59	35	67
Glykol-adipinsäure-ester Propylen-glykol-adipinsäure-ester								
Mischungsverh. 70:30	16	Chinit 2,2 %	285	623	112	58	55	75
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Chinit 2,2 %	185	720	96	70	45	70
Glykol-adipinsäure-ester	16	Thiodiäthylenglykol 2,2 %	239	545	125	69	34	62
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Thiodiäthylenglykol 2,2 %	175	715	75	45	86	74
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Butindiol 2 %	320	640	159	70	35	60
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Triäthylenglykol 2,5 %	158	925	37,5	41	22	68
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Dimethylpropylen-glyk. 2,2 %	220	780	41,5	41	25	62
Propylenglykol-adipinsäure-ester	16	Glycerin-mono-phenyl-äther 2 %	185	900	37,5	33	61	
Glykol-adipinsäure-ester	16	Hexahydro-brenz-katechin 2,2 %	350	777	150	52	23	57

Tabelle 1

^{*)} Der Ausdruck „Mischung 70:30 (bzw. 60:40)“ bedeutet hier wie in den folgenden Tabellen, daß ein Gemisch von 70 (bzw. 60) Teilen Glykol-adipinsäure-ester und 30 (bzw. 40) Teilen Propylenglykol-adipinsäure-ester angewandt wurde.

Die angewandte Glykol-Menge muß so bemessen sein, daß weniger OH-Gruppen vorhanden sind, als dem stöchiometrischen Verhältnis, auf die NCO-Gruppen bezogen, entspricht. Das bedeutet, daß in allen Fällen ein gewisser NCO-Überschuß vorliegt. Bei einer Erhöhung der Glykol-Menge über den äquivalenten NCO-Gehalt werden verhärtende Produkte mit thermoplastischen Eigenschaften und hoher bleibender Dehnung erhalten. Mit abnehmender Glykol-Menge ist zunächst ein Anstieg der mechanischen Werte der erhaltenen Kondensationsprodukte feststellbar, bis schließlich bei dem Überschreiten eines bestimmten NCO-Gehaltes Nebenreaktionen eintreten. Letztere sind wahrscheinlich auf Reaktionen der NCO-Gruppen untereinander zurückzuführen. Sie äußern sich in Form von Gasentwicklung (Blasenbildung) und in dem Abfall der mechanischen Eigenschaften. Die Tabelle 2 bringt eine Übersicht über die Abhängigkeit der mechanischen Werte von der Vernetzermenge.

Als Vernetzer wurde Chinit verwandt. Der zur Reaktion verwandte Glykol-adipinsäureester hatte einen Hydroxyl-Gehalt von 1,5% (entspr. OH-Zahl 50). Die sich auf 100 g Polyester berechnende Menge 1,5-Naphthylendiisocyanat beträgt 9,3 g. Angewandt wurden 15,4 g. D. h. der auf 100 g Polyester bezogene Überschuß an 1,5-Naphthylendiisocyanat beträgt demnach 6,1 g. Diesem Überschuß von 6,1 g Diisocyanat sind äquivalent 3,37 g Chinit. In Tabelle 2 wurde nun die Chinit-Menge stufenweise reduziert, wobei sich die Zahl der NCO-Gruppen in äquivalentem Verhältnis erhöht.



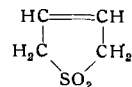
Polyester	1,5-Naphthylendiisocyanat %	Chinit %	Überschüssiges Diisocyanat %	Zerreiße-festigkeit kg/cm ²	Struktur kg/cm ²	Bleibende Dehnung %
Glykol-adipinsäure-ester OH-Zahl 50	15,4	3,37	0	117	41,5	48
" "	15,4	3,69	0,5	110	33,3	34
" "	15,4	2,81	1	134	79,5	15
" "	15,4	2,22	2,05	340	185	9
" "	15,4	1,68	3,05	322	163	6
" "	15,4	0,84	4,56	blasig		

Tabelle 2

Die günstigsten Bedingungen liegen demnach vor, wenn etwa ein 1,5-Naphthylendiisocyanat-Überschuß von 2,05% vorliegt über die von dem Vernetzer gebundene Menge.

Da die Reaktivität der Glykole gegenüber dem Isocyanatester verschieden ist, ergibt sich auch die Möglichkeit, durch Glykole die Geschwindigkeit, mit der die Zwischenzustände der Reaktion durchlaufen werden, weitgehend zu variieren. So reagiert z. B. Chinit mit zwei sek. Hydroxyl-Gruppen bedeutend langsamer als 1,4-Butandiol. Die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist für die Verarbeitung von großer Bedeutung. Je langsamer die einzelnen Stufen der Kondensation durchlaufen werden, um so länger ist die Verarbeitungszeit. Wir waren daher bestrebt, die Kondensationsgeschwindigkeit so zu regeln, daß sie dem gewünschten Verarbeitungsverfahren angepaßt werden kann. Es handelt sich dabei sowohl um die Reaktionsfähigkeit der Diisocyanate gegenüber den Polyestern wie auch gegenüber den Glykolen. Eine bemerkenswerte Verzögerung der Reaktivität der Isocyanat-Gruppe kann man dadurch erreichen, daß man dem Polyester vor der Reaktion mit den Diisocyanaten saure Substanzen in geringer Menge zugibt. In erster Linie sei hier Chlorwasserstoff erwähnt, der entweder gasförmig oder in Form von Salzsäure zugeführt werden kann. Eine ähnliche Wirkung besitzen Schwefeldioxyd und Borsäure sowie or-

ganische Säuren, die von der Herstellung her im Polyester vorhanden sind oder später zugegeben werden können. Auch solche Produkte haben sich als brauchbar erwiesen, die durch Erhitzen in sauer reagierende Verbindungen zerfallen, wie z. B. Butadiensulfon



das in Butadien und Schwefeldioxyd zerfällt. Auch durch Füllstoffe, die einen sauren Charakter besitzen, wie z. B. A-Kohle, die unter sauren Bedingungen hergestellt worden ist, kann eine verzögernde Wirkung erzielt werden.

U. U. kann auch eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen der Verarbeitungsmöglichkeiten erwünscht sein. Man erreicht sie durch Zugabe tert. organischer Basen, die nach dem Glykol-Zusatz in die Schmelze eingerührt werden. Besonders wirksam erweisen sich hier tertiäre Amine, wie z. B. Hexahydro-dimethylanilin, Methylpiperidin, Dimethylpiperazin, Tribenzylamin, Tetramethyl-diamino-dipropyläther. Diese Katalysatoren sind schon bei einer Konzentration von 0,001%, bezogen auf den Polyester, wirksam.

Auch bei den technisch hergestellten Polyestern war die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Diisocyanaten weitgehend verschieden. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf geringe Unreinheiten zurückzuführen, welche die Diisocyanat-Reaktion katalytisch beeinflussen. Man erhält jedoch Ester von gleichmäßiger Reaktivität durch Waschen derselben mit Wasser oder mit einem nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, z. B. Benzin, oder indem man bei erhöhter Temperatur (etwa 130°) Stickstoff oder Luft so lange durch die Schmelze bläst, bis die gewünschte Reaktionsfähigkeit der Polyester erreicht ist. In manchen Fällen ist es auch von der Verarbeitungsseite her erwünscht, diese verschiedenen, die Reaktionsfähigkeit beeinflussenden Maßnahmen zu kombinieren, z. B. derart, daß zunächst die Reaktion des Polyesters mit dem Diisocyanat durch Zusatz kleiner Mengen sauer reagierender Substanzen verzögert wird, so daß man dadurch eine beständige Schmelze erhält, und später die Reaktion durch Zusatz basischer Katalysatoren wieder beschleunigt wird.

Verarbeitung der Reaktionsprodukte

Die wesentliche Bedeutung der Glykol-Vernetzung in Kombination mit den Verzögerungs- und Beschleunigungsreaktionen besteht darin, daß für die Verarbeitung neue Wege eröffnet werden. Das wird besonders bei einem Vergleich der Wasservernetzung mit der Glykol-Vernetzung ersichtlich. Beide Vernetzungsarten gehen von dem viscosen, gießbaren Isocyanatester aus, der mit Wasser behandelt, sofort unter CO₂-Entwicklung innerhalb weniger Minuten in ein bröckliges Material umgewandelt wird, das nur noch unter Druck verformt werden kann. Ersetzt man das Wasser dagegen durch Glykole, so werden bei der Kondensation allmählich sämtliche Zwischenstufen vom viscosen, gießbaren bis zum gummiartigen Zustand durchlaufen. Im Gegensatz zu der Wasservernetzung findet hierbei keine Gasentwicklung statt. Damit sind die Voraussetzungen für eine Verarbeitung in flüssiger Phase ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln geschaffen. Das hat

zur Folge, daß nunmehr auch andere, für die Kautschukverarbeitung bisher nicht gebräuchliche Arbeitsverfahren wie z. B. das Gießen der Reaktionsmischung in Formkörper möglich ist. Die bei der Wasservernetzung beschriebenen Verfahren erlauben nur das Gießen von äußerst dünnen Schichten, damit die bei Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entstehende Kohlensäure, ohne Blasen zu hinterlassen, entweichen kann. Das Gießen von blasenfreien Massivkörpern wäre nach diesem Verfahren nur möglich, wenn man die Kohlensäure im Vakuum absaugt oder durch Anwendung von Druck in dem Gemisch löst. Die Blasenbildung kann jedoch in allen den Fällen nicht verhindert werden, in denen kein Druck angewandt werden kann oder bei denen das CO_2 nicht entweichen kann. Im Gegensatz hierzu erlaubt das Glykol-Vernetzungsverfahren das Gießen von Massivkörpern beliebiger Stärke ohne Anwendung von Druck. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: Der Isocyanatpolyester wird bei etwa 130° mit weniger als der sich auf die NCO-Gruppen berechnenden Menge eines Glykols umgesetzt. Nach gutem Durchrühren der Mischung gießt man dieselbe in heißem Zustand noch vor Beendigung der Kondensation in die gewünschten Formkörper ein. Zum mühelosen Entfernen des geformten Gegenstandes aus der Form wird dieselbe mit einer Schutzschicht überzogen. Eine solche Schutzschicht kann z. B. aus wachsartigen Stoffen oder auch aus Silikonharzen bestehen. Man läßt die Reaktionsmasse bei einer Temperatur von etwa $100\text{--}120^\circ$ so lange in der Form, bis sie erstarrt ist. Sodann heizt man die entnommenen Formstücke noch $10\text{--}15$ h bei 100° , wobei die Vernetzungsreaktion zu Ende geführt wird.

Ein besonderes Gießverfahren bildet der Schleuderguß, bei dem man das noch flüssige Kondensationsprodukt in rotierende Formkörper eingießt, in denen es bei andauernder rotierender Bewegung bis zum Erstarren verbleibt. Auf diese Weise können z. B. Fahrrad- sowie Autoreifen mit und ohne Einlagen aus Textilien oder metallischen Geflechten hergestellt werden.

Auch Preßartikel lassen sich nach dem Glykol-Vernetzungsverfahren herstellen. Hierbei führt man die Kondensation so weit, bis die immer viscosere werdende Masse schließlich in ein bröckliges Material übergeht. Für dieses Verfahren bedient man sich zweckmäßigerweise mechanischer Kneten. Das bröcklige Material wird dann auf der Walze zu einem Fell gezogen, das bei Temperaturen von $125\text{--}150^\circ$ zu Formkörpern jeder Art verpreßt werden kann. Die gepreßten sowie die gegossenen Produkte sind in ihren Materialwerten vollkommen identisch.

Eine Kombination beider Verfahren stellt das Gieß-Preßverfahren dar. Es unterscheidet sich von dem Gießverfahren dadurch, daß die unmittelbar nach dem Glykol-Zusatz gegossenen Proben nicht nachgeheizt, sondern bei Raumtemperatur gelagert werden. Da die Vernetzungsreaktion beim Erkalten weitgehend zum Stillstand kommt, sind die Produkte noch thermoplastisch und in diesem Zustand über einige Tage lagerfähig. Sie lassen sich dann unter den bei dem Preßverfahren geschilderten Bedingungen beliebig verformen und weisen die üblichen Materialwerte auf.

Auch das Spritzen und Kalandrieren ist im Rahmen der Glykol-Vernetzung möglich. Für diese Verarbeitungsweise ist es notwendig, die Kondensation des Isocyanatesters mit dem gewählten Glykol bis zu einer Zwischenstufe zu führen, die zwischen der liegt, die für das Gießen auf der einen Seite und für das Pressen auf der anderen Seite gebraucht wird. Dieser Zustand wird durch eine Kombination der folgenden Stufen erreicht:

Man gibt dem Ansatz als walzenabstoßendes Mittel mehrere Prozente Hartparaffin oder Wachs zu. Die Temperatur ist bei dieser Kondensation niedriger zu halten als bei der Herstellung von Preßmassen. Ein Zusatz von Füllstoffen, z. B. Ruß, Titandioxyd oder Kieselkreide, verbessert die Verarbeitbarkeit des Materials. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erhält man ein plastisches Material, das vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40 und 100° auf einer normalen Spritzmaschine zu Fäden, Bändern oder Schläuchen verarbeitet werden kann. Nach diesem Verfahren lassen sich auch Folien auf dem Kalandrieren herstellen. Zum Ausreagieren werden diese Materialien wie üblich nachgeheizt. Am besten geschieht dies nach einer kurzen Lagerzeit. Als besonders wertvolle Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Folien und Schläuche sei ihre hervorragende Struktur und Gasundurchlässigkeit erwähnt.

Die nach den verschiedenen Arbeitsverfahren der Glykol-Vernetzung erhaltenen Materialien oder Abfälle davon lassen sich auf einfache Art regenerieren. Das alte Material kann auf der Walze ohne Schwierigkeiten wieder zu einem neuen Fell gezogen werden. Die Fellbildung und insbesondere die spätere Verarbeitung werden erleichtert, wenn man Weichmacher oder den verlängerten Isocyanatpolyester zugibt.

Auf diese Weise lassen sich Preßartikel herstellen, die noch etwa $70\text{--}80\%$ der mechanischen Eigenschaften des ursprünglichen Materials aufweisen.

Die Vernetzung mit Diaminen^{a)}

Das Aufbauprinzip der Amin-Vernetzung besteht, wie schon erwähnt, in der Umsetzung des Isocyanatesters mit Diaminen. Diese Reaktion wurde schon bald, nachdem der Reaktionsmechanismus der Wasservernetzung bekannt war, bearbeitet, führte aber anfangs nicht zu dem gewünschten Erfolg. Die Ursache hierfür lag in der großen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Isocyanatester und Diaminen begründet, die eine einwandfreie Verarbeitung selbst nach dem Preßverfahren unmöglich machte. Es entstanden vorwiegend inhomogene Produkte mit geringen Materialeigenschaften. Die Umsetzungen der mit 1,5-Naphthylendiisocyanat verlängerten Polyester mit Hexamethyldiamin verliefen nahezu spontan und führten zu inhomogenen Vorkondensaten, die sich selbst unter Druck nicht mehr einwandfrei verformen ließen. Wir waren daher vor die Aufgabe gestellt, die Reaktion so zu verzögern, daß ähnlich wie bei dem Glykol-Vernetzungsverfahren sämtliche Zwischenstufen vom viscosen bis zum gummielastischen Zustand allmählich durchlaufen werden. Die für die Glykol-Vernetzung beschriebenen Verzögerungsreaktionen waren hier nicht anwendbar, da bei dem Diamin-Zusatz die als Verzögerungsmittel wirkende Säure sofort gebunden wird.

^{a)} E. Müller, DBP. 838826 v. 24. 2. 1949. Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Umsetzung von linearen, vorwiegend aus aliphatischen Komponenten aufgebauten Polyestern mit einem Überschuß an aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten von $20\text{--}100\%$ über die auf die Endgruppen des Polyesters berechnete Menge und Versetzen der so hergestellten verlängerten Polyester mit höchstens der auf die freien Isocyanat-Gruppen berechneten Menge an Diaminen bzw. Oxyaminen, gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Schritte:

- Die zur Verwendung kommenden Diamine bzw. Oxyamine müssen der Bedingung genügen, daß sie mit dem zur Verwendung kommenden Diisocyanat in halbmolarer Lösung in Methylchlorid bei 40° erst nach frühestens $25\text{--}30$ sec unter Ausscheidung von Polyhamstoff reagieren.
- Die nach dem Zusatz der Diamine bzw. Oxyamine erhaltene Mischung wird in flüssigem Zustand durch Vergießen, Spritzen, Versprühen, Zentrifugieren u. dgl. in die gewünschte Form gebracht.
- Die Mischung wird in dieser Form zwecks Überführung in den festen Zustand auf höhere Temperaturen erhitzt.

Im Verlaufe unserer weiteren Arbeiten machten wir die Beobachtung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich durch den Basizitätsgrad der Diamine beeinflusst wird. Bei dem Übergang von den aliphatischen zu den aromatischen Diaminen stellten wir fest, daß solche Verbindungen besonders geeignet sind, deren Basizität durch Einführung negativer Substituenten geschwächt ist. Ein derartiges Produkt stellt z. B. das 3,3'-Dichlor-benzidin dar.

Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß auch durch eine geeignete Abstufung des Reaktionsvermögens zwischen dem Diisocyanat einerseits und dem Diamin andererseits ein allmähliches Durchlaufen sämtlicher Zwischenstufen der Kondensation gewährleistet ist. Diese Abstufung ist leicht möglich, da sich sowohl die Diisocyanate durch ihre Reaktionsfähigkeit stark voneinander unterscheiden wie auch die Diamine durch ihre unterschiedliche Basizität. So ist z. B. bekannt, daß die aliphatischen Diisocyanate träger reagieren als die aromatischen. Innerhalb der Aromaten sind auch noch starke Abstufungen feststellbar. So besitzt z. B. das 1,5-Naphthylendiisocyanat ein sehr großes Reaktionsvermögen, das in der genannten Reihenfolge Nitrodiphenyl-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat abnimmt. In der Gruppe der Diamine ist das Verhalten umgekehrt; hier sind die aliphatischen sehr viel reaktionsträger als die aromatischen. Wie bereits erwähnt, können bei den Aromaten erhebliche Abstufungen durch den Einfluß von negativen Substituenten erzielt werden.

Um die oben erwähnten Voraussetzungen zu erfüllen, die ein allmähliches Durchlaufen sämtlicher Zwischenstu-

fen der Kondensation gestatten, ist es daher erforderlich, Diisocyanate mit großer Reaktionsgeschwindigkeit mit träger reagierenden Diaminen zu kombinieren und umgekehrt. Der zugrunde liegende Ester übt keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Isocyanatester und dem Diamin aus. Da auch bei diesen Umsetzungen in Analogie zur Glykol-Vernetzung keine Gasentwicklung auftritt, gestattet die Amin-Vernetzung nunmehr eine Verarbeitung in flüssiger Phase. Ein sicheres Kriterium über die zwischen den Diisocyanaten und Diaminen bestehenden Kombinationsmöglichkeiten ist gegeben durch die Reaktionsgeschwindigkeit beider Komponenten in siedendem Methylenchlorid. Entsteht hierbei nach dem Zusammengeben bei etwa halbmolarer Konzentration der Komponenten sofort ein Niederschlag infolge Harnstoff-Bildung, so wird beim Übertragen dieser Kombination auf den Polyester keine Verarbeitung in flüssiger Phase möglich sein. Erst bei einer Reaktionszeit von mindestens 25–30 sec bis zur auftretenden Trübung der Methylenchlorid-Lösung ist die Verarbeitung in flüssiger Phase gewährleistet. So erhält man z. B. bei Verwendung von 1,5-Naphthylendiisocyanat und Dichlor-benzidin ein gießbares Material, das sich durch gutes Fließvermögen auszeichnet, während beim Ersatz des Dichlor-benzidins durch Benzidin diese Verarbeitungsweise nicht mehr möglich ist. Auch bei Verwendung von Hexamethylen-diisocyanat und Toluylendiamin entsteht eine gießbare Schmelze, die sich gut verarbeiten läßt. Ebenso ist Toluylendiisocyanat in Verbindung mit o-Dichlor-benzidin bzw. Dianisidin eine geeignete Kombination. Man ist also bei der Amin-

Gießbare Kombinationen

Polyester	Diisocyanat	Diamin	Zerreißfestigkeit kg/cm ²	Bruchdehnung %	Struktur kg/cm ²	Elastizität	Belastung bei 300 % Dehnung/kg	Härte Shore
Glykol-adipinsäure-ester OH-Zahl 50	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	o-Dichlorbenzidin 5,4 %	210	271	196	53	106	80
Propylenglykol-adipinsäure-ester	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	o-Dichlorbenzidin 5,4 %	83	463	71	40	66	77
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	o-Dichlorbenzidin 5,4 %	211	600	104	50	72	80
Glykol-adipinsäure-ester	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	m-Dichlorbenzidin 5,4 %	171	533	134	45	24	59
Mischung 70 : 30*)	Toluylendiisocyanat 13 %	o-Dichlorbenzidin 5,4 %	270	630	140	59	105	76
Glykol-adipinsäure-ester	Toluylendiisocyanat 13 %	Toluylendiamin 3 %	284	720	146	51	35	60
Glykol-adipinsäure-ester	Toluylendiisocyanat 13 %	Dianisidin 6,5 %	277	635	184	37	32	58
Glykol-adipinsäure-ester	Toluylendiisocyanat 13 %	Diaminophenetol 3,3 %	212	602	117	45	32	65
Glykol-adipinsäure-ester	Hexamethylen-diisocyanat 13 %	4,4'-Diaminodiphenylmethan 5 %	272	680	210	53	82	90
Glykol-adipinsäure-ester	Hexamethylen-diisocyanat 13 %	Dianisidin 6,5 %	220	650	104	55	51	77
Glykol-adipinsäure-ester	Hexamethylen-diisocyanat 13 %	Toluylendiamin 3 %	268	710	146	57	40	69
Propylenglykol-adipinsäure-ester	Hexamethylen-diisocyanat 13 %	Toluylendiamin 3 %	128	707	112	54	26	70
Mischung 70 : 30*)	Hexamethylen-diisocyanat 13 %	Toluylendiamin 3 %	215	728	96	51	25	65

Nichtgießbare Kombinationen

Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	Toluylendiamin 2,64 %	325	660	168	57	92	72
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	1,5-Naphthylendiamin 3,4 %	200	430	180	63	114	69
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	Diaminodiphenylmethan 4,2 %	274	590	196	60	107	72
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylendiisocyanat 16 %	Dichlorphenylen-diamin 3,8 %	93	440	37,5	45	51	72

*) S. Anmerkg. S. 526

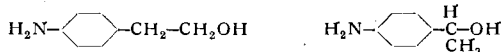
Tabelle 3

Vernetzung nicht mehr auf reaktionsfähige sog. „sperrige“ Diisocyanate angewiesen, sondern kann praktisch jedes Diisocyanat in Kombination mit den geeigneten Diaminen einsetzen.

Die Ausführung der Amin-Vernetzung verläuft folgendermaßen: Zunächst wird das jeweils zu verwendende Diisocyanat in üblicher Weise mit dem entwässerten Polyester umgesetzt. Der Isocyanat-Überschuß ist wiederum so bemessen, daß etwa 2–3 Polyester-Ketten miteinander verknüpft werden. Sodann trägt man bei etwa 120–130° das entsprechende Diamin in die Schmelze ein. Die Gewichtsverhältnisse werden dabei so gewählt, daß der Diamin-Gehalt unterhalb der sich auf die NCO-Gruppen berechnenden Menge liegt. Nun wird die Schmelze nach gutem Umrühren in die gewünschten Formen gegossen und durch 4–5-stündiges Nachheizen bei 100° der Endzustand der Reaktion erreicht. Ebenso läßt sich das Preßverfahren sowie das kombinierte Gieß-Preßverfahren auf die Amin-Vernetzung übertragen.

Außer den Reaktionsgeschwindigkeiten sind auch die mechanischen Eigenschaften durch die Kombination Diisocyanat-Diamin beeinflussbar. So werden z. B. bei Verwendung von Hexamethylen-diisocyanat Produkte mit niedriger Belastung erhalten, während Naphthylen-diisocyanat solche mit hoher Belastung liefert. Durch die Fülle der Kombinationsmöglichkeiten sowohl von der Diisocyanat- wie auch von der Diamin-Seite her, liegt es auf der Hand, das Eigenschaftsbild der Materialien in der jeweils gewünschten Richtung zu verschieben. Die vorstehende Tabelle 3 bringt zunächst eine Übersicht über die gießfähigen Kombinationen und weiterhin über nicht mehr gießbare Kombinationen, die jedoch nach dem Preßverfahren einwandfrei verarbeitet werden können.

Außer den Diaminen können auch Aminoalkohole für die Vernetzungsreaktion verwendet werden. Hierdurch wird eine Kombination beider Verfahren erreicht. Besonders geeignet erwiesen sich p-Aminophenyl-äthylalkohol sowie p-Aminophenyl-methylcarbinol.



An Stelle der Aminoalkohole können auch Gemische von Glykol mit Diamin verwandt werden, wobei sich das Eigenschaftsbild der Endprodukte in der für jeden Vernetzer spezifischen Richtung verlagert.

Eine besondere Bedeutung kommt den Aminoalkoholen zu in Bezug auf die Herstellung von lagerfähigen Walzfellen⁹⁾. Bekanntlich sind die nach dem Preßverfahren erhältlichen Felle nur eine begrenzte Zeit haltbar. Schon nach wenigen Tagen verändert sich das Material beim Liegen an der Luft derart, daß es unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen nicht mehr einwandfrei verpreßt werden kann. Das Fließvermögen nimmt stark ab, und die erhaltenen Formstücke besitzen eine raue Oberfläche. Die begrenzte Lagerfähigkeit der Walzfelle, die den Fabrikationsprozeß sehr erschwert, ist wahrscheinlich auf eine Vernetzungsreaktion zurückzuführen. Die nach den verschiedenen Vernetzungsverfahren erhaltenen Kondensate enthalten noch freie Isocyanat-Gruppen, da ja bekanntlich weniger Vernetzungsmittel angewandt wurde, als der äquivalenten Menge an Isocyanat-Gruppen entspricht. Diese Isocyanat-Gruppen reagieren beim Lagern schon bei Raumtemperatur mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Harnstoffen, die in bekannter Weise die Vernetzungsreaktion einleiten. Die begrenzte Lagerfähigkeit der Walzfelle läßt sich nur beheben, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Kondensat keine freien NCO-Gruppen mehr enthält. Das läßt sich dadurch erreichen, daß man den verlängerten Isocyanatester mit der auf die freien NCO-Gruppen berechneten Menge oder etwas mehr als der äquivalenten Menge eines Vernetzers behandelt. Hierdurch werden sämtliche Isocyanat-Gruppen verbraucht, und die so erhaltenen Kondensationsprodukte sind unbegrenzt lagerfähig. Als Vernetzer erwiesen sich hierbei außer Aminoalkoholen auch Diamine sowie Glykole oder deren Gemische als geeignet. Vor der Verpressung werden den Walzfellen wieder geringe Mengen an Diisocyanaten, die die endgültige Vernetzung hervorrufen, eingemischt. Das Ein-

⁹⁾ F. Schmidt u. E. Müller, DBP. 838652 v. 24. 2. 1949. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man lineare oder vorzugsweise lineare Polyester, die zum mindesten größtenteils aus aliphatischen Komponenten aufgebaut sind, mit einem Überschuß an Diisocyanat über die auf die Endgruppen berechnete Menge umsetzt und die freien Isocyanat-Gruppen anschließend durch Umsetzung mit äquivalenten oder mehr als äquivalenten Mengen an polyfunktionellen Verbindungen wie Wasser, mehrwertig. Alkoholen, mehrwertig. Aminen oder Aminoalkoholen absättigt und vor der endgültigen Verformung geringe Mengen an polyfunktionellen Isocyanaten einarbeitet, worauf man die Mischung unter Verformung ausreagieren läßt, vorzugsweise in der geheizten Presse.

Polyester	Diisocyanat	Vernetzer	Zerreißfestigkeit kg/cm ²	Bruchdehnung %	Struktur kg/cm ²	Elastizität	Belastung bei 300 % Dehnung/kg	Härte °Shore
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylen-diisocyanat 16 %	p-Aminophenyl-methylcarbinol 2,95 %	316	650	133	53	66	71
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylen-diisocyanat 16 %	o-Dichlorbenzidin 1,8 % Chinit 1,66 %	220	620	108	47	76	70

Tabelle 4

Polyester	Diisocyanat	Vernetzer	Vor dem Verpressen zugesetztes Diisocyanat	Zerreißfestigkeit kg/cm ²	Bruchdehnung %	Struktur kg/cm ²	Elastizität	Belastung bei 300 % Dehnung/kg	Härte °Shore
Glykol-adipinsäureester OHZ53	1,5-Naphthylen-diisocyanat 16 %	Aminoäthanol 1,65 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 2 %	254	730	145	55	62	65
Glykol-adipinsäureester OHZ53	1,5-Naphthylen-diisocyanat 16 %	Aminoäthanol 1,65 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 4 %	266	650	187	57	70	66
Mischung 70 : 30*)	1,5-Naphthylen-diisocyanat 17 %	Aminoäthanol 2 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 3 %	302	710	153	46	91	75
Glykol-adipinsäure-ester	Toluylendiisocyanat 12,4 %	Aminoäthanol 1,65 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 3 %	320	797	79	48	32	53
Mischung 60 : 40*)	1,5-Naphthylen-diisocyanat 14 %	Dichlorbenzidin 3,3 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 3 %	246	385	150	51	182	76
Mischung 60 : 40*)	1,5-Naphthylen-diisocyanat 14 %	Chinit 3,3 %	1,5-Naphthylen-diisocyanat 5 %	129	625	58	46	—	—

*) S. Anmerkg. Seite 526.

Tabelle 5

mischen geschieht am besten auf der Walze. Die Diisocyanate reagieren dann unter der Presse mit den schon vorgebildeten Harnstoff-Gruppen in bekannter Weise. Nach diesem Verfahren konnten selbst Felle, die $\frac{1}{2}$ Jahr gelagert waren, einwandfrei verpreßt werden. Sie zeichneten sich durch gutes Fließvermögen aus. Die daraus erhaltenen Produkte besaßen die in Tabelle 5 zusammengestellten mechanischen Werte.

Über den Einfluß der Verlängerungsreaktion

Währenddem im bisherigen Verlauf der Arbeiten die Vernetzungsreaktion im Vordergrund stand, soll nun noch etwas auf die Verlängerungsreaktion, die zum Isocyanat-ester führt, eingegangen werden. Bekanntlich war der Isocyanat-Überschuß bisher so bemessen, daß gleichzeitig noch eine Verlängerung eintrat. Eine weitere Steigerung der Diisocyanat-Menge würde die Verlängerungsreaktion zurückdrängen und ein Ansteigen der nicht umgesetzten Isocyanat-Gruppen bewirken. Benutzt man einen Überschuß von 100% über die sich auf die Hydroxyl-Zahl berechnende Menge, so tritt überhaupt keine Kettenverlängerung mehr ein, und die Wirkung besteht lediglich darin, daß die Hydroxyl-polyester in Isocyanatpolyester übergeführt werden. Eine nochmalige Steigerung der Diisocyanat-Menge hat zur Folge, daß außerdem freies Isocyanat in der Mischung verbleibt. Die nachfolgende Behandlung mit Vernetzungsmitteln wie Diaminen oder Glykolen bewirkt dann eine Verknüpfung der Isocyanatpolyester über Harnstoff- bzw. Urethan-Brücken. Freie Isocyanate reagieren nebenher unter Bildung von Polyharnstoffen bzw. Polyurethanen. Da die Vernetzermenge im allgem. so bemessen ist, daß sie unterhalb der auf die freien Isocyanat-Gruppen berechneten Menge liegt, so bleiben immer noch freie Isocyanat-Gruppen übrig, welche dann mit den Harnstoff-Gruppen bzw. Urethan-Gruppen unter Vernetzung reagieren. Das fertige Umsetzungsprodukt kann somit als ein Polyharnstoff bzw. Polyurethan aufgefaßt werden, in welchem Polyester eingebaut sind, die als Weichmacher wirken. Es entstehen hierbei Produkte mit außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften, welche sich außerdem durch eine hohe Säure- und Alkalibeständigkeit auszeichnen¹⁰⁾. Das ist um so überraschender, als Polyharnstoffe an sich im Gegensatz zu Polyurethanen nur sehr geringe mechanische Eigenschaften besitzen. Daher wandten wir den polyharnstoffhaltigen Produkten besonderes Interesse zu.

Der Charakter der Materialien wird im wesentlichen durch die Größe des Diisocyanat-Überschusses und der sich daraus erhebenden Vernetzermenge bestimmt. Bei Verwendung eines 150–200proz. Isocyanat-Überschusses ist schon ein erheblicher Rückgang der Elastizität gegenüber den normalen Produkten festzustellen. Bei weiterer Steigerung der Diisocyanat- und Vernetzermenge auf 300–400% nehmen die Elastizität und die Dehnung ab, während die Härte ansteigt unter Beibehaltung sehr guter Festigkeiten und Strukturen. Derartige Materialien sind trotz ihrer Härte nicht spröde, im Gegensatz zu Phenol-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Erst bei Anwendung von einem Diisocyanat-Überschuß über 500% wird die Elastizität der Produkte so gering, daß sie beim Biegen zerbrechen.

Außer den Mengenverhältnissen spielen auch die zur Umsetzung verwandten Diisocyanate und Diamine eine entscheidende Rolle. An Diisocyanaten haben sich besonders Toluylen-diisocyanat, 1,5-Naphthylen-diisocyanat, Nitrodiphenyl-diisocyanat u. a. bewährt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verfahren können hierbei auch Tri-isocyanate wie Triphenylmethan-triisocyanat verwandt werden. Die Verarbeitung kann sich sowohl in flüssiger als auch in fester Phase vollziehen. Für die Verarbeitung in flüssiger Phase ist wiederum die Kombination Diisocyanat-Diamin sehr wesentlich. D. h. es kommt nur die Kombination zwischen reaktionsfähigen Diisocyanaten und reaktionsträgen Diaminen in Frage und umgekehrt. Auch hier gelten die für das Diamin-Vernetzungsverfahren gemachten Ausführungen. Die Verarbeitung in flüssiger Phase ermöglicht das Ausgießen von Formkörpern sowie das Gießen von Folien, die lederartigen Charakter besitzen. Wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten der Materialien ist das Gießverfahren auch für die Elektroindustrie zum Auskleiden von Kondensatoren, Umgießen von Kabelanschlüssen usw. von besonderem Interesse. Will man die Verarbeitung in fester Phase vornehmen, so wird im Knetter kondensiert, wobei man ein Material erhält, das selbst nach 4 Wochen Lagerzeit ohne weitere Walzarbeit unter Druck einwandfrei verformt werden kann. Bei beiden Verfahren lassen sich Füllstoffe in erheblichen Mengen einarbeiten. Insbesondere haben sich Talkum, Titan-dioxyd, Asbest sowie Gemische aus Asbest und Eisenpulver bewährt.

Während bei dem vorher beschriebenen Verfahren die zur Umsetzung verwandten Polyester rein linear aufgebaut sein mußten, können hierbei auch verzweigte Poly-

Polyester	Isocyanat	Vernetzer	Festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Struktur kg/cm ²	Härte °Shore
Glykol-adipin-säureester OHZ53	Toluylendiisocyanat 38 %	o-Dichlorbenzidin 39,5 %	266,4	121	263	99
Glykol-adipin-säureester OHZ53	Toluylendiisocyanat 38 %	Toluyldiamin 19,3 %	156	117	124	95
Glykol-adipin-säureester OHZ53	Toluylendiisocyanat 38 %	Diphenylin 29 %	178	164	70	98
Glykol-adipin-säureester OHZ53	1,5-Naphthylen-diisocyanat 30 %	o-Dichlorbenzidin 21,6 %	253	284	—	96

Tabelle 6

¹⁰⁾ E. Müller u. S. Petersen, DBP. 831 604 v. 24. 2. 1949. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydroxyl-Gruppenhaltige Polyester mit mindestens 100-proz. Überschuß an Polyisocyanaten über die auf die Hydroxyl-Gruppen berechnete Menge behandelt und anschließend Diamine in einer den freien Isocyanat-Gruppen höchstens äquivalenten Menge zur Einwirkung bringt, wobei sowohl die Polyisocyanate als auch die für den Aufbau der Polyester dienenden Säuren und Alkohole in der Regel bifunktionell sein sollen und höherfunktionelle Komponenten wenn überhaupt, nur in untergeordneten Mengen zugegen sein sollen.

ester, die außer bifunktionellen Komponenten auch trifunktionelle Bausteine wie Glycerin, Trimethylolpropan u. a. enthalten, verwandt werden. Auch gemischte Ester sowie Mischester sind der Reaktion ohne weiteres zugänglich. In Tabelle 6 sind die mechanischen Werte einiger Kombinationen zusammengestellt.

Eingeg. am 18. Mai 1952

[A 439]