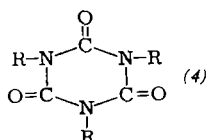
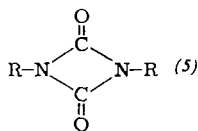


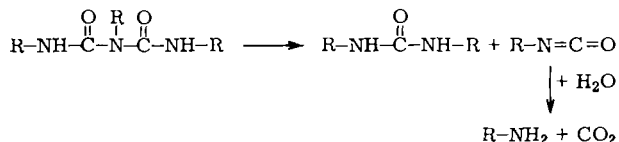
stoff stehenden Substituenten bestimmt. Isocyanurate und Polyisocyanurate, z. B. (4), sind sehr beständig, da



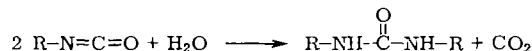
Spaltungsreaktionen unter Protonenwanderung nicht ablaufen können; eine Ausnahme machen die Dimerisierungsprodukte von Isocyanaten, d. h. die Uretidion-Derivate mit viergliedrigem Ring (5).



Sie zerfallen in Pyridin schon bei 80 °C rasch oder gehen in die thermostabilen Isocyanurate über. Alle anderen Verbindungen zerfallen in Pyridin unter Rückbildung der Ausgangsstoffe. Ist dabei Wasser zugegen, so reagiert das freigesetzte Isocyanat augenblicklich und durch Pyridin beschleunigt zu Amin und CO₂. Der Zerfall der Isocyanat-Additionsverbindungen kann dann durch CO₂-Bestimmung verfolgt werden:




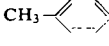

In einer Nebenreaktion bildet sich Harnstoff:



und nach einer gewissen Reaktionszeit reagiert das freigesetzte Isocyanat auch mit dem angereicherten Harn-

stoff. Die in Tabelle 1 angeführten Zerfallskonstanten k_1 , die an Hand der CO₂-Entwicklung bestimmt wurden, sind daher kleiner als die realen Zerfallskonstanten. Sie

Tabelle 1. Zerfall von Biuret-Derivaten des Typs
R NH-CO N-CO NH-R in wasserhaltigem Pyridin bei 113 °C.
Gemessen wurde die CO₂-Entwicklung

	R	Zerfallskonstante k_1 [Mol/l·min]	Zerfallsfaktor $f = k_1/k_1(d)$
a)		$1,7 \cdot 10^{-2}$	415
b)	 C ₆ H ₅ O ₂ C-HN	$1,9 \cdot 10^{-2}$	463
c)	 C ₆ H ₅ O ₂ C-HN	$4,3 \cdot 10^{-5}$	1,05
d)	C ₆ H ₅ O ₂ C-HN-(CH ₂) ₆ -	$4,1 \cdot 10^{-5}$	1

zeigen jedoch die Größenordnungen der Zerfallsverhältnisse. Die Zerfallsfaktoren geben an, um wieviel (größenordnungsmäßig) die Biuretdерivate a–c schneller zerfallen als das aliphatische Bezugsmodell d.

Man erkennt, daß die aromatisch substituierten Biuret-Modelle a und b mindestens 400-mal schneller zerfallen als das aliphatische Modell d. Derartige Unterschiede findet man auch bei unkatalysierter Hydrolyse in Abwesenheit von Pyridin. Aliphatisch, cycloaliphatisch und araliphatisch substituierte Biuretdgruppen sind daher in hochmolekularen Polyurethan-Kunststoffen sehr beständige Vernetzungsgruppen. Allgemein ist ein Isocyanat-Additionsprodukt umso beständiger je basischer das dem Isocyanat zugrundeliegende Amin ist.

Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 241]

Carbodiimide aus Isocyanaten

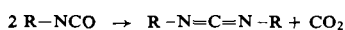
VON DR. WOLFRAM NEUMANN UND DR. PETER FISCHER

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
LEVERKUSEN

Bei Einwirkung basischer Katalysatoren auf sterisch gehinderte Isocyanate entstehen unter CO₂-Abspaltung Carbodiimide. Eine weitere allgemein anwendbare Synthese von Carbodiimiden verläuft über die Bildung von cyclischen Addukten aus Isocyanaten und Carbodiimiden, bei deren Spaltung Isocyanat- und Carbodiimidfunktion ausgetauscht werden. Beide Verfahren eignen sich zur Herstellung von Polycarbodiimiden. Auf einige technische Verwendungen von Mono- und Polycarbodiimiden wird hingewiesen.

Einleitung

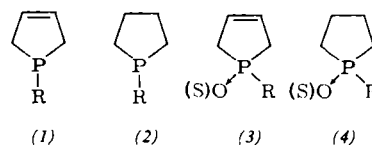
Die Bildung von Carbodiimiden [1] beim Erhitzen von Isocyanaten ist lange bekannt [2]. Sie verläuft formal nach der Gleichung:



[1] Sammelreferat: H. G. Khorana, Chem. Reviews 53, 145 (1953).

[2] A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 765 (1885); R. Stollé, ibid. 41, 1125 (1908).

Allgemeine und technische Anwendbarkeit erlangte diese Reaktion erst, als in den letzten Jahren Katalysatoren bekannt wurden, die sie stark beschleunigen. Eine katalytische Wirkung zeigen Phospholine (1) und Phos-



pholidine (2) sowie deren Oxyde und Sulfide (3) und (4) [3].

Wir fanden vor einigen Jahren, daß einfache Phosphin-oxyde wie Tributyl-, Triphenyl-, Tribenzyl-, Phenyl-dibutyl-phosphin-oxyd u. a. ebenfalls, wenn auch schwächer, auf Isocyanate unter Carbodiimidbildung einwirken [4].

1. Carbodiimide aus sterisch gehinderten Isocyanaten

Unter dem Einfluß stark basischer Katalysatoren bilden sich aus Isocyanaten unter exothermer Reaktion gewöhnlich Derivate der Isocyanursäure [5]. Aus sterisch gehinderten Isocyanaten, d. h. solchen, die in Nachbarstellung zur NCO-Gruppe sperrige Reste enthalten, entstehen unter Einwirkung der gleichen Katalysatoren Carbodiimide [6]. Wir untersuchten diese Reaktion zunächst an aromatischen o-Alkyl-monoisocyanaten [7], die durch Phosgenierung entsprechender Amine hergestellt wurden [8].

Wirksame Katalysatoren für die Bildung von Carbodiimiden aus solchen Isocyanaten sind die üblicherweise für die Trimerisation verwendeten basischen Verbindungen wie Alkoholate, Alkalicarbonate, alkoholische Natron- oder Kalilauge oder tert. Amine. Darüber hinaus

lassen sich Schwermetallsalze von Carbonsäuren, z. B. Bleioctoat, Zinn(II)-octoat, Blei- und Kobaltnaphthenat [9], Dibutylzinndilaurat, Titantetrabutylat, Eisenacetylacetonat usw., verwenden. Die Carbodiimid-Bildung setzt in Gegenwart von 0,1–5 % des Katalysators meist oberhalb 150 °C ein und wird durch die starke CO₂-Entwicklung angezeigt. Da die Reaktion endotherm ist, läßt sie sich gut unter Kontrolle halten. Wir haben so die in Tabelle 1 aufgezählten Carbodiimide dargestellt.

Diese substituierende Diphenylcarbodiimide lassen sich destillieren und lösen sich in aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, Estern und Äthern. Sie sind außerordentlich stabil und zeigen keine Neigung zu polymerisieren [10], wie es beispielsweise beim unsubstituierten Diphenylcarbodiimid der Fall ist. Daß es sich bei den Verbindungen um Carbodiimide handelt, konnte durch Elementaranalyse, IR-Spektrum [11] und durch Folgereaktionen sichergestellt werden: Carbodiimide besitzen eine charakteristische Bande bei 4,75–4,77 μ [12]; außerdem reagieren sie mit Oxalsäure zu Harnstoffen, CO und CO₂ [13].

Aus aromatischen Isocyanaten, die nur einen ortho-ständigen Alkylrest enthalten, entstehen meist Gemische aus Carbodiimid und mehr oder weniger großen Anteilen des entsprechenden Isocyanursäure-Derivates.

Sterisch gehinderte aliphatische Isocyanate bilden wie die aromatischen Isocyanate Carbodiimide. Die

Tabelle 1. Aus Isocyanaten unter basischer Katalyse hergestellte Carbodiimide

Isocyanat			Carbodiimid			
R	X	Y	Kp [°C/Torr]	Ausbeute[%]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
–CH ₃	–H	–H	90–91/13	80	122–123/0,5	49–50
–C ₂ H ₅	–H	–H	111–112/13	80	135–138/0,02	
–C ₂ H ₅	–H	–CH ₃	118–120/11,5	80–90	176–178/0,035	
–CH(CH ₃) ₂	–H	–H	126–127/14	85–95	162–167/0,05	47–49,5
–CH(CH ₃)C ₂ H ₅	–H	–H	140–147/13	85–95	170–180/0,04	
–C ₂ H ₅	–Cl	–H	132–134/12	75	166–172/0,03–0,08	
–CH(CH ₃) ₂	–NO ₂	–H	110–111/0,08 Fp = 52–57 °C	50		119–122

[3] T. W. Campbell u. J. J. Verbanc, US.-Pat. 2853473 (1956/1958); W. J. Balon, US.-Pat. 2853518 (1956/1958).

[4] Nach Abschluß unserer Untersuchungen fanden wir in einem Vortragsreferat, Angew. Chem. 74, 127 (1962), die Andeutung, daß auch T. W. Campbell die katalytische Wirkung von nicht-cyclischen Phosphin-oxyden bei der Entstehung von Carbodiimiden aus Isocyanaten beobachtet hat.

[5] A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 764 (1885); siehe auch J. H. Saunders u. R. J. Slocumbe, Chem. Reviews 43, 203 (1948).

[6] Das Verfahren ist Gegenstand von Patenten und Patentanmeldungen, siehe z. B. W. Neumann, Franz. Pat. 1 293 252 (1961/1962).

[7] Aromatische o-Alkylamine sind besonders gut zugänglich durch Einwirkung von Olefinen auf aromatische Amine: R. Stroth et al., Angew. Chem. 69, 124 (1957).

[8] Wir danken Dr. W. Siefken (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG.) für die Herstellung einiger der hier untersuchten Isocyanate.

[9] Entsprechend einer zeitlich nach Anmeldung unserer Patente erschienenen Veröffentlichung entstehen bei der Einwirkung von Metallnaphthenaten und Aluminiumisopropylat auf 1-Naphthylisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat neben Isocyanursäure-Derivaten Carbodiimide: E. Dyer u. R. E. Read, J. org. Chemistry 26, 4677 (1961).

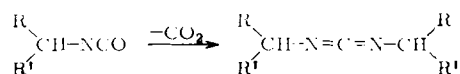
[10] H. G. Khorana [1]. Polymere Carbodiimide werden als dimere oder trimere Verbindungen entsprechend den Uretdionen und Isocyanursäure-Derivaten in der Isocyanatreihe formuliert.

[11] Wir danken Prof. Dr. M. Pestemer, Dr. D. Lauerer u. Dr. H. Hoyer (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium und Organisch-analytisches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG.) für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen und für Diskussionen.

[12] H. G. Khorana [1].

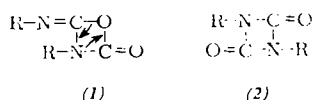
[13] F. Zetsche u. H. Lindlar, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2095 (1938).

Reaktion wurde mit einigen Isocyanaten untersucht, deren NCO-Gruppe an ein sekundäres C-Atom gebunden ist.



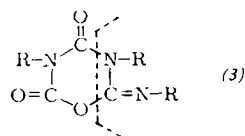
Aus Benzhydrylisocyanat ($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) bildet sich kein Carbodiimid, sondern nur das Isocyanursäure-Derivat. Geht man zu aliphatischen Substituenten, z. B. zum 1-Äthylpropylisocyanat ($\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$) oder zum 1,2,2-Trimethyl-propylisocyanat ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{tert.-C}_4\text{H}_9$), über, so bilden sich neben Isocyanursäure-Derivaten die Carbodiimide in mäßiger Ausbeute. Aus 1-Cyclohexyl-äthylisocyanat ($\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_{11}$) wurde das entsprechende Carbodiimid mit einer Rohausbeute von 54 % und analysenrein mit einer Ausbeute von 25 % ($\text{Kp}_{0,09} = 127-135^\circ\text{C}$) erhalten. Neben Isocyanursäure-Derivaten bilden sich höhermolekulare Produkte [10], wahrscheinlich polymere Carbodiimide, die aus ursprünglich vorhandenem monomerem Carbodiimid unter dem Einfluß der basischen Katalysatoren entstehen.

Als Zwischenstufen bei der Carbodiimid-Bildung kommen cyclische dimere Isocyanate in Frage. Die von Gaylord und Snyder [14] angenommene unsymmetrische Konstitution (1) dimerer Isocyanate ermöglicht eine bessere Deutung für die Carbodiimid-Bildung als die symmetrische, erstmals von Staudinger [15] erwähnte und später für kristallisiertes dimeres Phenylisocyanat röntgenographisch nachgewiesene Uretdion-Struktur (2) [16].



Da die Bildung von Uretdionen durch Orthosubstitution unterbunden wird [17], läuft die Reaktion bei Anwesenheit genügend sperriger Reste über die unsymmetrische, instabile Form (1). Unter cyclischer Elektronenverschiebung wird CO_2 abgespalten und Carbodiimid gebildet [18].

Dyer und Read [9] vermuten dagegen, daß die Carbodiimid-Bildung über ein unsymmetrisches Isocyanatrimeres (3) ver-



[14] G. Gaylord u. J. A. Snyder, Chem. and Ind. 1955, 145.

[15] H. Staudinger: Die Ketene. Enke, Stuttgart 1912, S. 126; siehe auch H. F. Piepenbrink in: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 220.

[16] C. J. Bowen, J. chem. Soc. (London) 1955, 2931.

[17] H. F. Piepenbrink in: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 200; siehe auch W. Balon et al.: Papers presented at the Atlantic City Meeting, September 1956; Symposium on Isocyanat Polymers. American Chemical Society, Division of Paint, Plastics and Printing Ink Chemistry, Bd. 16, Nr. 3, S. 69.

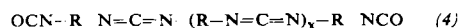
[18] Bei der Anlagerung von Phenylisocyanat an Michlers Keton und p-Nitrosodimethylanilin wird von Staudinger auf Grund der Spaltprodukte ein primäres Anlagerungsprodukt in Form des auch hier formulierten Vierrings angenommen: H. Staudinger [15], S. 125.

läuft, wie es Slotta und Tschesche [19] aus Methylisocyanat isoliert haben. Doch beobachteten Slotta und Tschesche bei erhöhter Temperatur keine Bildung von Carbodiimid, sondern nur die Umwandlung in ein symmetrisches Isocyanursäure-Derivat.

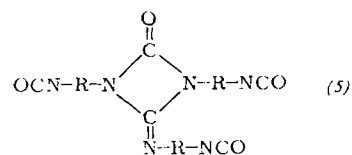
2. Herstellung von Polycarbodiimiden

Die bisher beschriebenen Methoden zur Herstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten lassen sich auf Polyisocyanate übertragen. Man erhält Verbindungen, die die $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ Gruppe mehrmals im Molekül enthalten und die man daher als Polycarbodiimide [20] bezeichnet.

In Analogie zu der eingangs erwähnten Reaktion von Hofmann und Stollé [2], d.h. beim Erhitzen, bilden sich aus Polyisocyanaten Polycarbodiimide [21]. Durch geeignete Reaktionsführung ist es möglich, aus Polyisocyanaten Polycarbodiimide (4) herzustellen, die endständige NCO-Gruppen enthalten.



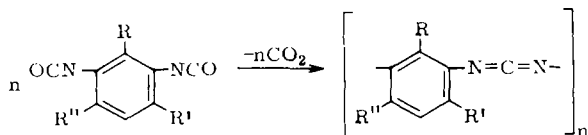
Diese Isocyanatgruppen können sich an Carbodiimidgruppen unter Ringbildung addieren (siehe die Bildung von Ureton-aminen, Abschnitt 3). Beispielsweise läßt sich durch thermische Behandlung von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat ein Carbodiimid mit freien NCO-Gruppen herstellen, das überschüssiges Diisocyanat unter Bildung eines verzweigten Produktes (5) ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4$) addieren kann [22].



Thermisch gewonnene Polycarbodiimide enthalten oft noch Nebenprodukte wie Isocyanurate u.a.

Wie aus Monoisocyanaten mit phosphorhaltigen Katalysatoren Monocarbodiimide entstehen, bilden sich aus Polyisocyanaten Polycarbodiimide. Sie wurden mit Phosphorinnoxiden [23] und (in unseren Laboratorien) mit Phosphinoxyden hergestellt.

Zu besonders wertvollen Polycarbodiimiden gelangt man, wenn man basische Katalysatoren auf sterisch gehinderte Polyisocyanate einwirken läßt:



[19] K. H. Slotta u. R. Tschesche, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 295 (1927).

[20] Polycarbodiimide sind zu unterscheiden von polymeren Carbodiimiden (siehe [10]).

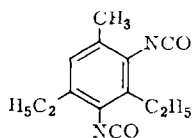
[21] E. Dyer u. G. E. Newborn, J. Amer. chem. Soc. 80, 5495 (1958).

[22] P. Fischer u. E. Meisert, DBP 1092007 (1959/1960).

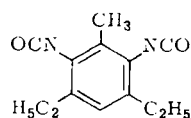
[23] T. W. Campbell u. J. J. Verbanc, [3]; T. W. Campbell, US.-Pat. 2941966 (1956/1960); K. C. Smeltz, US.-Pat. 2941983 (1957/1960); siehe auch T. W. Campbell, Angew. Chem. 74, 127 (1962).

Tabelle 2 zeigt einige für diese Reaktion eingesetzte Isocyanate.

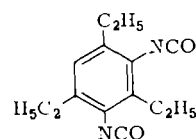
Tabelle 2. Diisocyanate, die zu Polycarbodiimiden polymerisiert wurden.



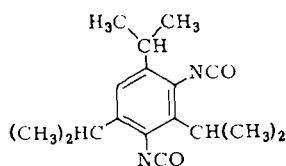
Kp = 108 °C/0,8 Torr



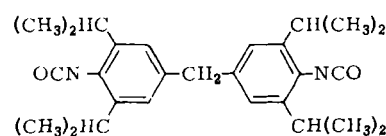
Kp = 109–113 °C/0,6 Torr



Kp = 161–171 °C/14 Torr



Kp = 144 °C/0,4–0,45 Torr



Kp = 187–191 °C/0,1 Torr

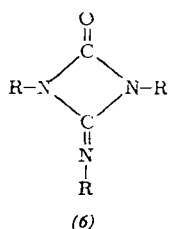
Fp = 63–67 °C

Da die Carbodiimid-Bildung erst bei erhöhter Temperatur einsetzt und die Reaktion endotherm ist, kann man auch hier durch Wahl der Reaktionsdauer und -temperatur jeden gewünschten Anteil der NCO-Gruppen in Carbodiimid-Gruppen überführen. Dadurch lassen sich sowohl Polycarbodiimide bestimmter Kettenlänge mit endständigen NCO-Gruppen herstellen, als auch solche, die praktisch keine NCO-Gruppen mehr enthalten.

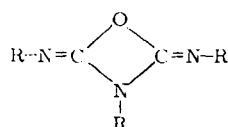
Polycarbodiimide mit freien NCO-Gruppen aus sterisch gehinderten Diisocyanaten haben eine weitgehend lineare Struktur, denn im IR-Spektrum solcher Verbindungen finden sich keine Banden des für eine Verzweigung verantwortlichen Ringsystems (6) (siehe Abschnitt 3). Je nach Kondensationsgrad sind solche Produkte weiche bis spröde Harze, deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln vom Molekulargewicht und vom Grad der Substitution an den Benzolkernen abhängig ist.

3. Isocyanat-Carbodiimid-Austauschreaktion

Vor einigen Jahren wurde in den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen, und von E. Schmidt, München, gefunden, daß sich Isocyanate und Carbodiimide zu definierten, thermisch labilen Addukten vereinigen [24]. Für



(6)



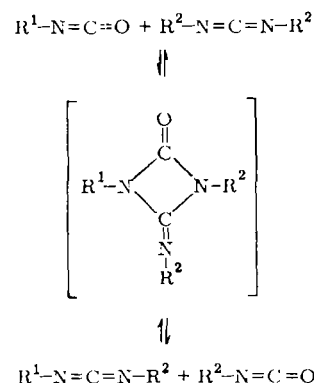
(7)

[24] R. Hofmann, E. Schmidt, A. Reichle u. F. Moosmüller, DBP 1012601 (1955/1957).

die Struktur solcher Verbindungen werden die Formeln (6) und (7) in Betracht gezogen.

Wir bevorzugen auf Grund der IR-Spektren, die eine charakteristische Bande bei 5,7–5,8 μ und eine zweite schwächere Bande bei 7,2–7,5 μ aufweisen, die Struktur (6) und bezeichnen die Verbindungen in Analogie zu den Dimerisationsprodukten aromatischer Isocyanate, den Uretdionen [15], als Ureton-imine (1.3-Diazetidin-2.4-dion-4-imine).

Das aus einem Isocyanat $R^1-N=C=O$ und einem Carbodiimid $R^2-N=C=N-R^2$ hergestellte Ureton-imin spaltet beim Erwärmen nicht nur in Bildungsrichtung auf, sondern auch in der Weise, daß ein neues Isocyanat $R^2-N=C=O$ und ein gemischtes Carbodiimid $R^1-N=C=N-R^2$ entstehen:

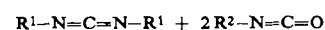
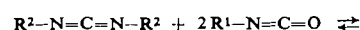


Durch Entfernen von $R^2-N=C=O$ wird das Gleichgewicht in Richtung auf das gemischte Carbodiimid verschoben. Einige Beispiele für so hergestellte unsymmetrische Carbodiimide zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Durch Isocyanat-Carbodiimid-Austausch hergestellte Carbodiimide

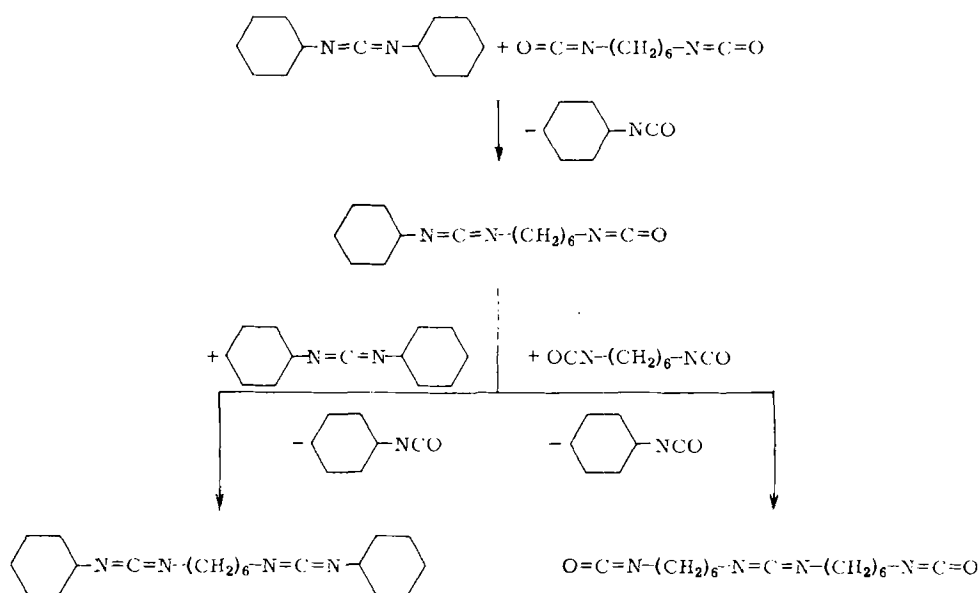
Isocyanat	Carbodiimid	unsym. Carbodiimid
1-Naphthyl-	Dicyclohexyl-	1-Naphthyl-cyclohexyl Kp = 145–154 °C/0,3 Torr
Octadecyl-	Dicyclohexyl-	Octadecyl-cyclohexyl- Kp = 190–220 °C/1,5 Torr
2.6-Diäthyl-4-methylphenyl-	Diphenyl-	Phenyl-(2.6-diäthyl-4-methylphenyl)- Kp = 140–150 °C/0,2 Torr

Durch entsprechende Wahl der Mol-Verhältnisse von Isocyanat und Carbodiimid lassen sich im Carbodiimid beide Substituenten verdrängen, so daß ein anderes symmetrisches Carbodiimid entsteht (zweimalige Ureton-imin-Bildung und -Spaltung):

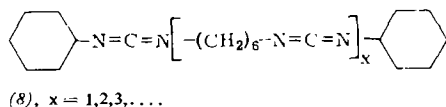


Wichtig ist dabei nur, daß sich das Isocyanat $R^2-N=C=O$ aus dem Ansatz entfernen läßt. Die Austauschreaktion läuft normalerweise bei 80–150 °C ab; für sterisch gehinderte Komponenten sind energiereichere Bedingungen notwendig. Da die Reaktion nicht katalysiert wird, sind Fremdstoffe, die Nebenreaktionen fördern könnten, weitgehend ausgeschlossen.

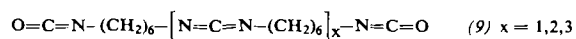
Die Anwendung des Austauschprinzips auf Verbindungen mit zwei oder mehr NCO-Gruppen führt wiederum zu Polycarbodiimiden [25]:



Das idealisierte Reaktionsschema zeigt, daß man durch Wahl des Verhältnisses von Monocarbodiimid zu Diisocyanat die Reaktion in zwei Richtungen lenken kann. Verwendet man Dicyclohexylcarbodiimid im Überschuß, d.h. $-\text{NCN}-:-\text{NCO} < 0,5$, so entstehen Polycarbodiimide unterschiedlicher Kettenlänge ohne Isocyanat-Endgruppen (8).

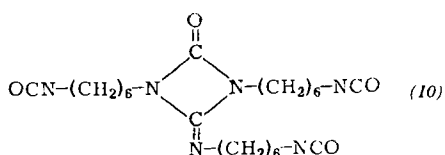


Mit überschüssigem Diisocyanat, d.h. $-\text{NCN}-:-\text{NCO} < 0,5$, entstehen Polycarbodiimide mit NCO-Gruppen an den Kettenenden (9).



Da jede im Verlauf der Reaktion auftretende Verbindung mit ihren NCN- oder NCO-Gruppen Ureton-imine bilden kann, entstehen in beiden Fällen Gemische von Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge. Produkte, die nebeneinander NCO- und NCN-Gruppen enthalten, wie Polycarbodiimide der Formel (9), können ihrerseits Ureton-imine bilden, wodurch die lineare Struktur verloren geht und Verzweigungen auftreten.

Ebenso kann bei Anwesenheit von überschüssigem Diisocyanat aus einem Carbodiimid der Formel (9) mit $x = 1$ durch Uretonimin-Bildung ein verzweigtes Triisocyanat (10) entstehen, wie es ähnlich durch CO_2 -Abspaltung aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat erhalten wird, siehe Abschnitt 2, Formel (5).



[25] P. Fischer, DPB 1 122 057 (1960/1962).

Die Bildung von Ureton-iminen, die eine Gleichgewichtsreaktion ist, wird weitgehend zurückgedrängt, wenn sterisch gehinderte NCO- und NCN-Gruppen beteiligt sind, oder wenn

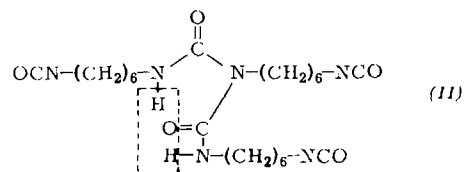
das Gleichgewicht auf der Seite der Spaltprodukte, d.h. freier NCO- und NCN-Gruppen, eingefroren wird.

Die Austauschreaktion wird so durchgeführt, daß man Monocarbodiimid und Diisocyanat im gewünschten Verhältnis mischt und auf $80-160^\circ\text{C}$ erwärmt. Abgespaltenes Monoisocyanat wird, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, abdestilliert. Beispiele enthält Tabelle 4 (s. S. 806).

4. Technische Verwendung von Carbodiimiden

Aus der Vielzahl der Verwendungsmöglichkeiten von Carbodiimiden seien hier nur einige herausgegriffen, die von technischem Interesse sind.

Carbodiimid-modifizierte Isocyanate zeigen in ihrem Aufbau gewisse Ähnlichkeit mit Biuretharzen [26], die als Lackkomponenten eine Rolle spielen. Das erwähnte, formal aus 1 Mol Dicyclohexylcarbodiimid und 3 Mol Hexamethylen-diisocyanat entstehende Produkt der Struktur (10) unterscheidet sich vom Biuretharz (11)



aus 3 Mol Hexamethylen-diisocyanat und 1 Mol Wasser nur durch den Mindergehalt von 1 Mol Wasser. Das Uretonimin (10) kann man demgemäß als Anhydrobiuret auffassen. In der Tat zeigen beide Produkte als Lackkomponenten ähnliche Eigenschaften; sie unterscheiden sich nur durch ihr Fließverhalten. Das Biuretharz ist (bei annähernd gleichem Molekulargewicht) in

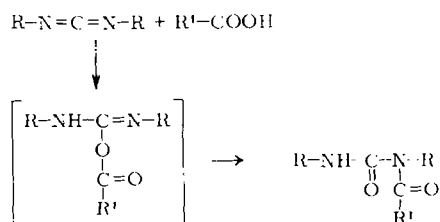
[26] K. Wagner, Angew. Chem. 74, 799 (1962).

Tabelle 4. Durch Isocyanat-Carbodiimid-Austausch hergestellte Polycarbodiimide und Polyisocyanate

Diisocyanat	Monocarbodiimid	Molverhältnis -NCO:-NCN-	Produkt
Hexamethylen-1,6-	Diäthyl-	1:2	flüssiges Polycarbodiimid 0,8 % Sauerstoff; durchschnittl. Molgew.: 340
Hexamethylen-1,6-	Dicyclohexyl-	1:2	Polycarbodiimid, 280–360 cP/25 °C 0,6–0,8 % Sauerstoff; durchschnittl. Molgew.: 550–650
Dicyclohexylmethan-4,4'-	Dicyclohexyl-	1:3	dickflüssiges Polycarbodiimid; 0,5 % Sauerstoff
Toluylen-2,4/2,6-	Diphenyl-	1:2	harzartiges Polycarbodiimid 0,3 % Sauerstoff; Molgew.: 650–700
1-Chlorphenylen-2,4/2,6-	Dicyclohexyl-	1:2,5	harzartiges Polycarbodiimid 0,7 % Sauerstoff; Molgew.: 720
Diphenyldimethylmethan-4,4'-	Diphenyl-	1:3,5	harzartiges Polycarbodiimid 0,4 % Sauerstoff
Hexamethylen-1,6-	Dicyclohexyl-	4:1	carbodiimid-modifiziertes Polyisocyanat 20,0 % NCO; ca. 1000 cP/25 °C
Toluylen-2,4/2,6-	Diphenyl-	20:1	Polyisocyanat 45,1 % NCO; durchschnittl. Molgew.: 190
Diphenylmethan-4,4'-	Diphenyl-	20:1	Polyisocyanat, 28–35 cP/25 °C 30,0 % NCO; Molgew.: ca. 320
Diphenyldimethylmethan-4,4'-	Diphenyl-	5:1	Polyisocyanat 22,5 % NCO; Fp = 60–70 °C
Naphthyl-1,5-	Dicyclohexyl-	40:1	Polyisocyanat 37,5 % NCO; Molgew.: ca. 270; Fp = 123–124 °C
1,3,5-Triisopropylphenylen-2,4-	Diphenyl-	2:1	Polyisocyanat 8,5 % NCO; Erweichungspunkt 48–50 °C
3,3',5,5'-Tetraäthyl-diphenylmethan-4,4'-	Diphenyl-	2:1	harzartiges Polyisocyanat 5,6 % NCO

der Schmelze oder in Lösung viscoser als das Uretonimin, was mit dem Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zu erklären ist.

Von erheblichem Interesse sind Carbodiimide als Alterungsschutzmittel gegen Einflüsse von Wärme und Feuchtigkeit bei Polyester-Isocyanat-Kunststoffen [27]. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Eigenschaft der NCN-Gruppe, bevorzugt mit Carboxylgruppen unter Bildung acylierter Harnstoffe zu reagieren [1]:



Auf diese Weise werden die bei der Alterung estergruppenhaltiger Kunststoffe entstehenden Carboxylgruppen, die den Abbau solcher Kunststoffe autokatalytisch beschleunigen, abgefangen und unwirksam gemacht. Jedoch konnten die seinerzeit bekannten und verwendeten

[27] H. Holtschmidt et al., DBP 1005726 (1955/1957).

Verbindungen wie Dicyclohexyl-, Diisopropylcarbodiimid usw. keine große Bedeutung erlangen. Einer breiten technischen Anwendung standen Flüchtigkeit, leichte Extrahierbarkeit aus den Kunststoffen und andere Mängel im Wege. Demgegenüber haben sich einige der hier beschriebenen Mono- und Polycarbodiimide besonders aus der Reihe der sterisch gehinderten Verbindungen als hervorragende Alterungsschutzmittel für estergruppenhaltige Kunststoffe erwiesen [28]. Sie sind stabil und weisen eine gute Verträglichkeit und damit Verarbeitbarkeit mit estergruppenhaltigen Kunststoffen auf. Des weiteren sind besonders die Polycarbodiimide praktisch nicht mehr flüchtig und kaum zu extrahieren. Es ist damit möglich geworden, eine weitgehende Stabilität estergruppenhaltiger Kunststoffe und Elastomere gegen feuchte Wärme, Wasser und Wasserdampf sowie gegen die Alterung in offenen und geschlossenen Systemen zu erzielen.

Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 239]

[28] Die Verwendung sterisch gehinderter Carbodiimide als Alterungsschutzmittel ist Gegenstand von Patenten und Patentanmeldungen, siehe z. B. W. Neumann et al. Belg. Pat. 610 969 (1961/1962); Belg. Pat. 612 040 (1961/1962). Näheres über die technische Anwendung siehe W. Neumann et al., Proc. 4th Technology Rubber Conf., London 1962.