

## Polyurethan-Ionomere, eine neue Klasse von Sequenzpolymeren

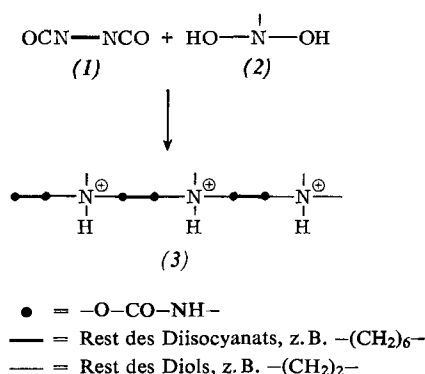
Von D. Dieterich, W. Keberle und H. Witt<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

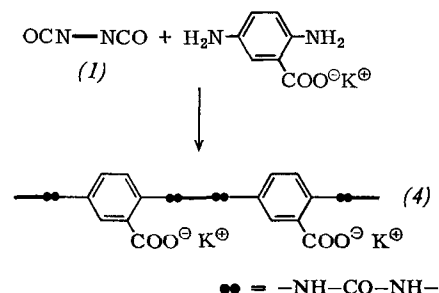
*Lineare Polyurethane, welche in größeren Abständen ionische Zentren enthalten, sind Heteropolymere mit ausgeprägter Segmentstruktur, d.h. Ionomere. Durch interchenare Wechselwirkung (Coulomb-Kräfte und Wasserstoffbrücken) haben sie ähnliche Eigenschaften wie vernetzte Elastomere. Sowohl in organischer als auch in wässriger Lösung sind sie stark assoziiert. In polaren organischen Lösungsmitteln vorliegende Polyurethan-Ionomere bilden bei Wasserzusatz spontan stabile wässrige Dispersionen mit dem Ionomeren als disperser Phase. Die Teilchendurchmesser können zwischen 20 nm und 1 mm variiert werden.*

### 1. Polyelektrolyte nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren<sup>[1–3]</sup>

Durch Umsetzung von Diisocyanaten (1) mit tertiäre Aminogruppen aufweisenden Diolen (2) erhielt Schlack basische, lineare Polyurethane, die sich in wässrigen Säuren unter Bildung von Polyurethan-Polyammoniumsalzen (3) lösen<sup>[4]</sup>.



Mit Diaminobenzolsulfonaten oder Diaminobenzoaten reagieren Diisocyanate zu wasserlöslichen Polyharnstoff-Polysulfonaten bzw. -Polycarboxylaten (4)<sup>[5]</sup>.



Polyelektrolyte wie (5), (6) bzw. (7) wurden auch durch polymeranalogue Reaktion von sek. Aminogruppen aufweisenden Polyharnstoffen mit Sultonen oder Säureanhydriden in Gegenwart von Basen<sup>[6]</sup>, durch Quaternierung basischer Polyesterurethane<sup>[7]</sup>

[\*] Dr. D. Dieterich, Dr. W. Keberle und Dr. H. Witt  
 Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
 der Farbenfabriken Bayer AG  
 509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner u. H. Schild, DRP 728981 (13. Nov. 1937), I.G. Farben; Chem. Zbl. 1940 II, 1796.

[2] O. Bayer, Angew. Chem. 60, 257 (1948).

[3] O. Bayer u. E. Müller, Angew. Chem. 72, 934 (1960); E. Müller, Kautschuk u. Gummi, Kunststoffe 18, 67 (1965); H. Oertel,

Melliand Textilber. 46, 51 (1965); E. Windemuth, Kunststoffe 57, 337 (1967); H. Rinke, Chimia 22, 164 (1968); dort weitere Lit.

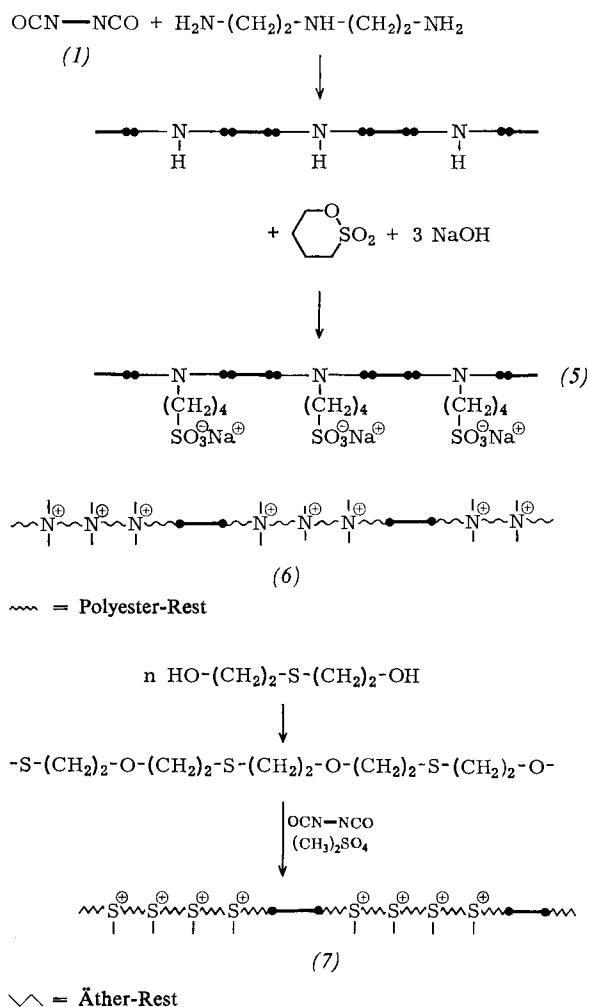
[4] P. Schlack, DDR-Pat. 5367 (25. April 1942); 5379 (19. Juni 1942); 5381 (24. Juni 1942); alle VEB Filmfabrik Agfa Wolfen; Chem. Zbl. 1956, 10345, 10816, 11577.

[5] W. Thoma, O. Bayer u. H. Rinke, DAS 1067212 (15. Dez. 1959); DAS 1042892 (6. April 1957); beide Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 55, 10912f, 2184d (1961).

[6] G. Pieper, O. Bayer, H. Weese u. W. Wirth, DBP 922736 (4. Jan. 1952), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 52, 7355f (1958).

[7] R. Pütter, H. Raab, F. Suckfüll u. P. Zervas, DBP 880465 (2. Juli 1944), Farbenfabriken Bayer.

bzw. durch Ternierung von Polythioätherurethanen<sup>[8]</sup> hergestellt.



Gemeinsames Merkmal der Polyelektrolyte auf Iso-cyanatbasis ist die mehr oder minder statistische Verteilung zahlreicher (250–800 Milliäquivalent/100 g Polymeres) ionischer Zentren über das Makromolekül; dementsprechend sind die Produkte in Wasser löslich, in organischen Solventien dagegen nicht. Für das Kunststoffgebiet haben diese Polyelektrolyte keine Bedeutung.

## 2. Segment-Polyurethane

Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren ermöglicht nun auch nichtstatistische Verteilungen der ionischen Zentren. So erhält man durch Umsetzung eines höhermolekularen Polyester-diols, welches frei von (potentiell) ionischen Zentren ist, mit überschüssigem Diisocyanat ein Polyester-diisocyanat (NCO-Präpolymer), das mit *N*-Methylimino-2,2'-diäthanol (*N*-Methyl-*N,N*-bis(2-hydroxyäthyl)amin) zu einem Segment-Polymeren der Struktur (8) verlängert wird.

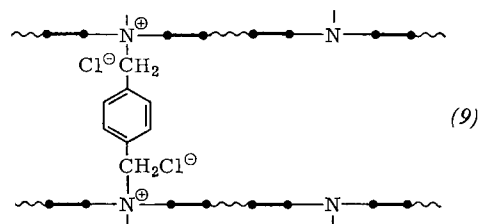


[8] E. Enders u. H. Holtschmidt, DAS 1062014 (19. Juni 1957), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 55, 6892g (1961).

In (8) wechseln längere organophile, unpolare Polyester-Segmente (Mol.-Gew. ca. 2000; dies entspricht einer Länge von ca. 120–210 Å) und kürzere, aus Diisocyanat und dem basischen Kettenverlängerungsmittel gebildete basische polare Urethan-Segmente (Länge ca. 40–70 Å) miteinander ab. Diese Reaktionen lassen sich auch mit Polyäther-diolen durchführen.

### 2.1. Difunktionelle Quaternierung – vernetzte Elastomere

Das thermoplastische kautschukartige Material läßt sich mit bifunktionellen Quaternierungsmitteln wie 1,4-Bis(chlormethyl)benzol „vulkanisieren“<sup>[9]</sup>, wobei durch chemische Kettenverknüpfung ein räumliches Netzwerk (9) gebildet wird, wie es für ein Elastomer charakteristisch ist.



### 2.2. Monofunktionelle Quaternierung – lineare Elastomere

Quaterniert man stattdessen monofunktionell, z.B. mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid, so ist eine chemische Vernetzung ausgeschlossen. Trotzdem erhält man ebenfalls ein Elastomeres, das sich bei mehr als 0.4% N<sup>+</sup> charakteristisch vom basischen Ausgangsprodukt unterscheidet (Tabelle 1)<sup>[10]</sup>.

Das Ausmaß des Elastomercharakters hängt vom N<sup>+</sup>-Gehalt ab (Tabelle 2). 0.2% N<sup>+</sup> beeinflussen die

Tabelle 1. Änderung der Eigenschaften basischer unvernetzter Segment-Polyurethane durch Quaternierung (Salzbildung) (Messungen an 0.3 mm dicken Folien).

	1% N	1% N <sup>+</sup>
Festigkeit	< 10 kg/cm <sup>2</sup> plastisch, weich	200–300 kg/cm <sup>2</sup> hochelastisch
Reißdehnung	—	600–800%
Modul (100% Dehnung)	< 1 kg/cm <sup>2</sup>	40 kg/cm <sup>2</sup>
Weiterreißfestigkeit	< 5 kg/cm <sup>2</sup>	30–40 kg/cm <sup>2</sup>
Elastischer Bereich	nicht vorhanden	–40 bis 120 °C
Thermoplastizität	ab –40 °C	ab 120 °C
Wasserquellung bei Raumtemp. nach 24 Std.	< 10%	50–100%
löslich in Benzol	+	—
löslich in Aceton	+	—
löslich in Wasser	—	—
löslich in 70-proz. wäbr. Aceton	—	+

[9] D. Dieterich, O. Bayer, J. Peter u. E. Müller, DBP 1156977 (5. Juni 1962), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 60, 1911e (1964); H. Wieden, W. Rellensmann, D. Dieterich u. G.-E. Nischk, Brit. Pat. 1150634 (dtsh. Prior. 15. Juni 1965), Farbenfabriken Bayer.

[10] D. Dieterich, O. Bayer u. J. Peter, DBP 1184946 (26. Okt. 1962), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 62, 7984h (1965).

Tabelle 2. Eigenschaften von Polyurethan-Ionomeren auf Basis Poly-1,2-propylenäther-diol (Mol.-Gew. 2000) (Messungen an 0.3 mm dicken Folien).

MDA (%) [a]	Desmodur 44 (%) [b]	Quaternierungs- mittel	N <sup>⊕</sup> (%) [c]	Zugfestig- keit kp/cm <sup>2</sup> [d]	Reiß- dehnung (%) [d]	Spannungswert		bleib. Dehnung [e]			H <sub>2</sub> O-Dampfdurchlässigkeit bei 0.3 mm Dicke [f] (g · m <sup>-2</sup> · d <sup>-1</sup> )
						100 % Dehnung (kp/cm <sup>2</sup> ) [d]	500 % Dehnung (kp/cm <sup>2</sup> ) [d]	1'	1h (%)	24h	
2	14.1	DMS [g]	0.19	14	> 3000	7	11	40	10	4	123
4	16.8	CH <sub>3</sub> Cl	0.37	16	> 1300	6	11	42	10	5	110
6	19.1	DMS	0.51	31	1280	13	22				115
8	21.3	CH <sub>3</sub> Cl	0.67	115	994	22	61	48	21	13	90
10	23.4	DMS	0.76	156	924	27	65	48	16	10	94
12	25.2	DMS	0.86	183	760						103
12	25.2	CH <sub>3</sub> Cl	0.90	172	714	50	105	92	50	34	100
15	27.7	CH <sub>3</sub> Cl	1.06	240	668	86	158	141	104	94	
18	29.9	CH <sub>3</sub> Cl	1.20	129	722	73	108				99
24	33.7	CH <sub>3</sub> Cl	1.43	96	551	56	92				
12	25.2	12 % quatern.	0.86	172	714	50	105				
12	25.2	8 % quatern.	0.57	132	820	24	68				
12	25.2	4 % quatern.	0.28	90	900	14	36				76
12	25.2	2 % quatern.	0.14	70	1000	11	29				60
12	25.2	0 % quatern.	0	20	> 3000	< 5					

[a] MDA: *N*-Methylimino-2,2'-diäthanol, % bezogen auf Polyäther.

[b] Desmodur 44: 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, % bezogen auf Gesamt-ionomeres.

[c] N<sup>⊕</sup>: % bezogen auf Gesamtionomeres.

[d] DIN 53 504.

[e] Dehnung nach den angegebenen Zeiten bei 600 % Vordehnung.

[f] DIN 53 379.

[g] DMS = Dimethylsulfat.

Eigenschaften nur wenig; das Material bleibt plastisch. In den letzten fünf Beispielen der Tabelle 2 wurde der Gehalt an quartären Ammoniumgruppen bei konstantem Urethangruppengehalt variiert. Der Vergleich mit den ersten Beispielen zeigt den Einfluß des Urethangruppengehalts auf die Festigkeit. Für den Elastomercharakter ist offenbar das Zusammenwirken von quartären Ammoniumgruppen und Urethangruppen erforderlich.

Die Abhängigkeit des Elastomerbereichs vom Gehalt an quartären Ammoniumgruppen veranschaulichen die aus freier Torsionsschwingung ermittelten Schubmodulkurven in Abbildung 1.

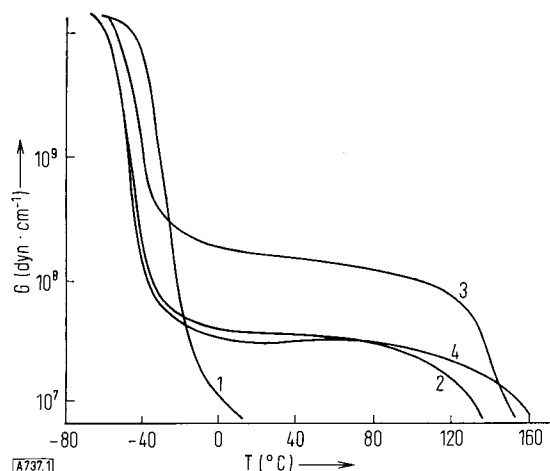
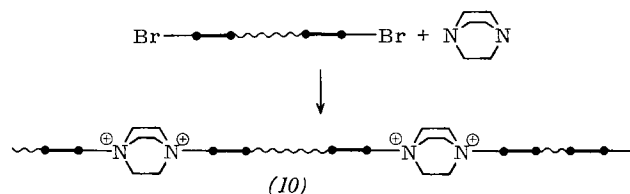


Abb. 1. Schubmodul  $G$  unterschiedlich stark quaternierter Polyurethane in Abhängigkeit von der Temperatur.  $G > 10^9$ : Glaszustand;  $G = 10^7$ – $10^9$ : Elastischer Bereich;  $G < 10^7$ : Plastischer Bereich. 1: 0.12 % N<sup>⊕</sup>; 2: 0.86 % N<sup>⊕</sup>; 3: 1.06 % N<sup>⊕</sup>; 4: 1.06 % N<sup>⊕</sup>, zusätzlich chemisch vernetzt mit Hexakis(methoxymethyl)melamin.

Während das Polyurethan 1 direkt vom Glaszustand in den thermoplastischen Bereich übergeht, zeigen die Polyurethane 2 und 3 zwischen  $-40$  und  $+130$  °C ausgeprägten Elastomercharakter. Die zusätzliche chemische Vernetzung im Polymeren 4 bewirkt nur noch eine geringe Erweiterung des elastischen Bereichs bis  $150$  °C.

Schon früher war beobachtet worden, daß bei der Umsetzung von Polyesterurethan-dibromiden mit Diazabicyclooctan unter Polyquaternierungsaddition keine plastischen, sondern reißfeste elastische Produkte wie (10) entstehen<sup>[10a]</sup>, obwohl offenbar keine chemische Vernetzung stattgefunden hatte, denn auch diese Produkte lösen sich in 80-proz. wäßrigem Tetrahydrofuran.



### 2.2.1. Lösungsmittelleffekte

Alkyliert man das basische Segment-Polyurethan in Benzol (20-proz.), so bildet sich unter starkem Viskositätsanstieg ein festes elastisches Gel, das sich weder thermoreversibel verflüssigen noch in Benzol oder Aceton lösen läßt. In genügend verdünnter benzolischer Lösung (z.B. 5-proz.) entstehen unter starker Trübung Mikrogel-Dispersionen, die im Laufe der Zeit absetzen und unter Entquellung (Synärese) in ein Elastomeres übergehen. In polaren Medien (Tetrahydrofuran, Aceton) bildet sich dagegen bei Konzentrationen unter 10 % kein Gel. Die Lösungen zeigen

Tabelle 3. Viskosimetrisch ermitteltes scheinbares Molekulargewicht eines Polyurethan-Polyammonium-Ionomeren in Abhängigkeit von der Konzentration.

Konz. (g/100 ml Aceton)	Mol.-Gew.
0	10 000
0.5	11 500
1.0	13 000
2.0	20 000
4.0	200 000
6.5	400 000
8.0	> 10 <sup>6</sup>

[10a] D. Dieterich, E. Müller, O. Bayer u. J. Peter, Brit. Pat. 1006151 (= Dtsch. Offenlegungsschr. 1495693 vom 30. Aug. 1962), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 62, 701e (1965).

eine anomale Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität, so daß das aus Viskositätsmessungen ermittelte scheinbare Molekulargewicht mit wachsender Konzentration stark ansteigt (Tabelle 3).

In einer Lösung von 6.5 g des quaternierten Produktes in 100 ml Aceton erniedrigen 3% Wasser die Viskosität auf ca. 1/10 des Ausgangswertes; das scheinbare Molekulargewicht fällt von 400 000 auf 100 000.

Auch größere Wassermengen fällen das Ionomere nicht aus; es bildet sich vielmehr ein opak-trübes Sol. Das hieraus beim Trocknen erhaltene Produkt ist in Wasser unlöslich.

### 2.3. Einwirkung von Säuren

Noch einfacher als durch Quaternierung<sup>[10]</sup> werden Polyurethan-Polyammonium-Ionomere durch Einwirkung von Säuren erhalten<sup>[11]</sup>. Die Neutralisation des in polaren organischen Lösungsmitteln gelösten Polyurethans mit z. B. Salzsäure gibt ein in Wasser kolloid lösliches Polyurethan-Polyhydrochlorid, das Folien mit den gleichen Eigenschaften wie die quaternierten Produkte liefert.

Mit schwächeren Säuren (pK-Wert >4, z. B. Essigsäure und Asparaginsäure) erhält man zwar leicht die hydrophilen, in die wäßrige Phase überführbaren Polyurethansalze; diese trocknen jedoch zu weichen bis klebrigen Überzügen. Es findet also keine Elastomer-Bildung mehr statt. Polyurethan-Polyacetate sind in Wasser so stark hydrolytisch gespalten, daß beim Trocknen die Essigsäure mit dem Wasser verdampft und das hydrophobe basische Ausgangspolyurethan kautschukartig zurückbleibt.

Durch Nachbehandlung in Bädern mit 1- bis 10-proz. Säure lassen sich noch vorhandene basische Gruppen in einem dünnen Polyurethan-Flächengebilde nachträglich in Salze überführen. Die Umsetzung läßt sich an der Veränderung der mechanischen Eigenschaften nachweisen (Tabelle 4 und Abb. 2). (Die Bifunktionalität der Oxalsäure spielt dabei praktisch keine Rolle.)

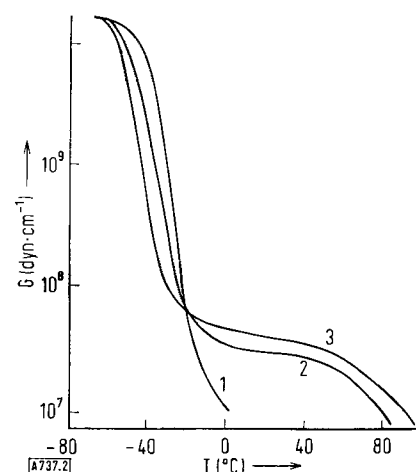


Abb. 2. Schubmodul G einer unvollständig quaternierten Polyurethan-Folie vor und nach Lagerung in wäßriger Oxalsäure.

1: Teilquaterniert mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ca. 0.2%  $\text{N}^+$ ; 2: nachbehandelt 16 Std. in 1-proz. Oxalsäure; 3: nachbehandelt 16 Std. in 5-proz. Oxalsäure.

### 2.4. Anionische Ionomere

Die Einführung quartärer Ammoniumgruppen in das Polyurethan-Makromolekül, d. h. die Erzeugung kationischer Ionomere, gelingt sowohl mit hydroxy- als auch mit aminogruppenhaltigen tert. Aminen auf einfache Weise. Die Herstellung anionischer segmentierter Polyurethan-Ionomere durch Umsetzung mit bifunktionellen anionischen „Kettenverlängern“<sup>[12a,13]</sup> wie Dihydroxy- und Diaminocarbonsäuren ist dagegen schwieriger, weil die freien Carboxylgruppen mit den Isocyanaten reagieren bzw. unlösliche innere Salze entstehen können. Die anionische Komponente wird daher vorzugsweise als Natrium- oder Kaliumsalz eingeführt.

Am günstigsten ist die Kettenverlängerung der aus Polyester- oder Polyätherdiolen und überschüssigem Diisocyanat aufgebauten NCO-Präpolymeren mit Salzen aliphatischer Diaminosäuren wie *N*-(2-Aminoäthyl)-3-amino-propansulfonat, *N*-(2-Aminoäthyl)- $\beta$ -aminopropionat und Lysinat.

Tabelle 4. Änderung der Eigenschaften einer unvollständig quaternierten Polyurethan-Folie durch Nachbehandlung mit wäßriger Oxalsäure.

Salzbildung	Zugfestigkeit ( $\text{kp/cm}^2$ ) [a]	Reißdehnung (%) [a]	Spannungswert 100 %   500 % Dehnung ( $\text{kp/cm}^2$ ) [a]		bleib. Dehnung 1'   1h   24h (%) [b]			$\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdurchlässigkeit bei 0.3 mm Dicke [c] ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{Cl}$ 4 Std. 80 °C	31	1176	5	13	25	3	0	62
+ 16 Std. in 1-proz. Oxalsäure	83	738	19	48	33	12	9	69
+ 16 Std. in 5-proz. Oxalsäure	138	715	26	76	40	16	9	85

[a] DIN 53504. [b] Dehnung nach den angegebenen Zeiten bei 500% Vordehnung. [c] DIN 53379.

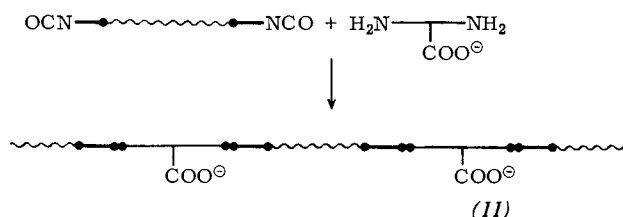
Entsprechend ändern sich die Eigenschaften beim Übergang von Segment-Polyurethanen aus Thio-2,2'-diäthanol (Bis(2-hydroxyäthyl)sulfid) in die Polysulfonium-Ionomeren<sup>[12]</sup> sowie bei anionischen Polyurethan-Ionomeren.

[11] D. Dieterich, E. Müller u. O. Bayer, DBP 1178586 (5. Dez. 1962); DBP 1179363 (28. Febr. 1963); Chem. Abstr. 62, 6633f, 2900 g (1965); D. Dieterich u. H. Meier, Niederl. Auslegeschr. 67/03743 (dtsh. Prior. 12. März 1966); alle Farbenfabriken Bayer.

Dabei tritt innerhalb weniger Minuten die Polyaddition zum Makromolekül, z. B. (11), ein. Infolge Hydratation der anionischen Gruppen wird kein ano-

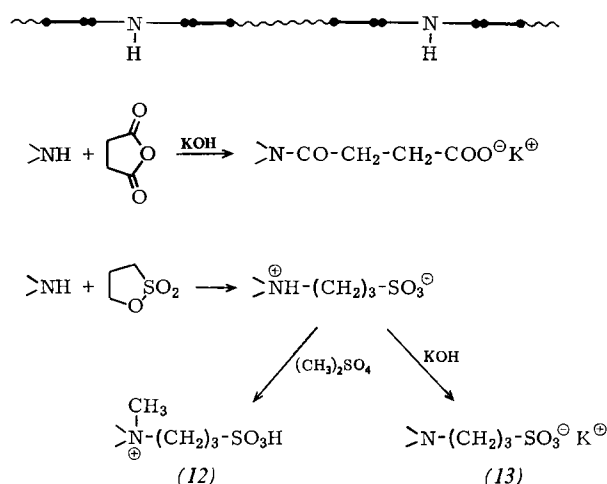
[12] a) D. Dieterich u. O. Bayer, Brit. Pat. 1078202 (= Dtsch. Offenlegungsschr. 1495745) (19. Sept. 1963); b) D. Dieterich, Brit. Pat. 1080590 (= Dtsch. Offenlegungsschr. 1544892) (28. Dez. 1964); beide Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 67, 91314c (1967).

[13] W. Keberle u. D. Dieterich, Brit. Pat. 1076688 (dtsh. Prior. 8. Dez. 1964), Farbenfabriken Bayer.

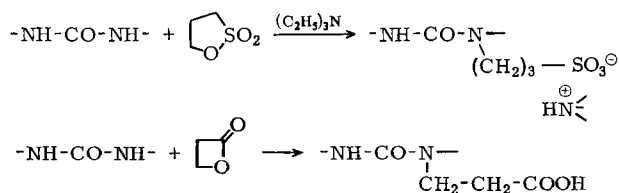


maler Viskositätsanstieg beobachtet. Die gebildeten Polyurethanharnstoff-Ionomenen sind besonders zugfest und lösungsmittelbeständig. Weiche Produkte werden z.B. durch Einbau von Weinsäure erhalten, deren Carboxylgruppen man sofort nach dem Einmischen durch Triäthylamin neutralisiert.

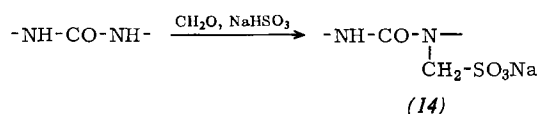
Speziellere Methoden der Einführung ionischer Zentren sind die nachträgliche Umsetzung hochmolekularer segmentierter Polyurethan oder Polyharnstoffe mit cyclischen Verbindungen wie Sultonen,  $\beta$ -Lactonen oder Anhydriden in Gegenwart starker Basen [14]. Die Umsetzung kann an sek. Aminogruppen erfolgen, wobei mit Sultonen zwitterionische Ammoniosulfonate erhalten werden, die durch Quaternierung in kationische, durch Umsetzung mit Basen in anionische Ionomere (12) bzw. (13) übergeführt werden können.



Von größerem praktischem Interesse ist die nachträgliche Modifizierung Harnstoffgruppen aufweisender Polyurethane [14].



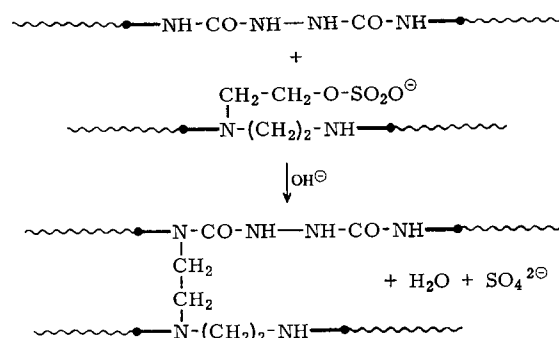
Auch durch Sulfomethylierung oder Aminomethylierung lassen sich Ionomere wie (14) herstellen [15].



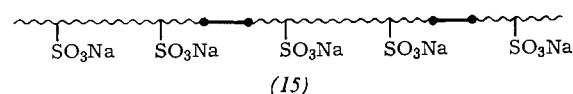
Wird als anionische Gruppe das Salz eines Schwefelsäurehalbesters eingeführt, so lassen sich die Iono-

meren in der Wärme alkalisch vernetzen, wobei Sulfat abgespalten wird [16].

Auch die carboxylat- oder sulfonathaltigen segmentierten Polyurethan-Ionomenen sind bei überwiegend linearem Aufbau zugfest und elastisch.



Plastische Ionomere wie (15) erhält man dagegen, wenn niedermolekulare Diisocyanate mit höhermolekularen, Sulfonatgruppen enthaltenden Polyesteru umgesetzt werden [16a].



### 3. Interchenare Wechselwirkung

Zur Untersuchung des charakteristischen physikalischen Verhaltens linearer Polyurethan-Ionomerer eignen sich Polyurethan-Polyammoniumsalze am besten, da sie einfach und definiert aus den basischen Ausgangspolyurethanen in polymeranaloger Reaktion erhalten und mit diesen verglichen werden können.

#### 3.1. Coulomb-Kräfte

Durch die Bildung des Ammoniumions aus dem tertiären Stickstoffatom wird der Charakter eines Segment-Polymeren extrem verstärkt: Salzartige, infolge Abstoßung der benachbarten positiv geladenen Stickstoffatome entknäuelte Segmente stehen zwischen unpolaren Polyäther-Segmenten.

Im wasserfreien Medium lagern sich die nicht solvatisierten „Salzsegmente“ infolge der allseitig wirksamen Coulomb-Kräfte sofort zu einer Art Mikroionengitter (Abb. 3) zusammen, wodurch die Viskosität binnen weniger Sekunden auf den 1000-fachen Wert anwachsen kann.

Wenn die Assoziation der ionischen Zentren (quasi eine inter- oder auch intramolekulare Salz-Ausfällung) mindestens zweimal (intermolekular) an jedem Makromolekül eintritt, bilden sich Verbände („Micellen“) mit einem Vielfachen der ursprünglichen Länge, die für die beobachteten enormen Viskositätsanstiege ver-

[14] W. Keberle, D. Dieterich u. O. Bayer, DBP 1237306 (26. Sept. 1964), Farbenfabriken Bayer.

[15] W. Keberle u. D. Dieterich, Brit. Pat. 1076909 (dtisch. Prior. 3. April 1965), Farbenfabriken Bayer.

[16] W. Keberle u. E. Müller, Brit. Pat. 1146890 (dtisch. Prior. 8. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer.

[16a] W. Keberle, H. Wieden u. D. Dieterich, Franz. Pat. 1496584 (dtisch. Prior. 16. Okt. 1965), Farbenfabriken Bayer.

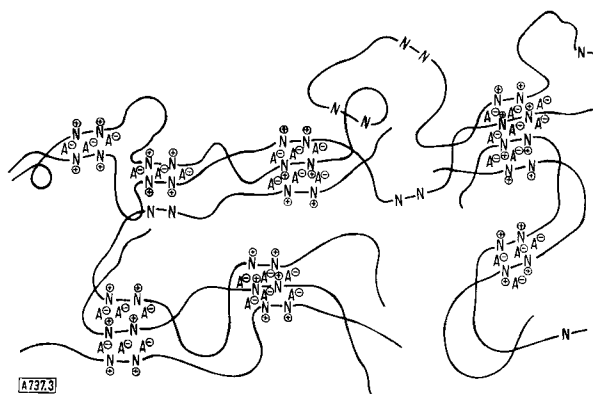


Abb. 3. Interchenare Assoziation der ionischen Segmente von Polyurethan-Ionomeren in wasserfreier organischer Lösung.  $A^-$  = Anion.

antwortlich sind. Wie bei Seifen ist die Assoziation stark konzentrationsabhängig.

Die Morphologie der Assoziate hängt u.a. von der Länge ihrer Bausteine ab. Während hochmolekulare Polyurethan-Ionomere in wasserfreiem Aceton ein klares elastisches Gel bilden (gleichmäßiges Netzwerk), können derartige Ionomere mit geringerem Molekulargewicht (ca. 10000) milchig-trübe Dispersionen mit Tyndall-Effekt ergeben, welche gut fließfähig bleiben. Hier scheinen diskrete Sphärokolloid-Assoziate vorzuliegen.

Für eine interchenare oder bei hoher Verdünnung auch intrachenare Assoziation durch Coulomb-Kräfte sprechen folgende Beobachtungen:

Sie ist um so geringer, je größer die organischen Reste am quartären Stickstoffatom sind. Eine Butylgruppe wirkt infolge ihres Raumanspruchs und ihrer besseren Solvation durch das organische Lösungsmittel der Assoziation stärker entgegen als die Methylgruppe. Den gleichen Einfluß üben polarisierbare Anionen aus.

Die Assoziation sinkt ferner mit steigender Dielektrizitätskonstante, aber auch mit der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels (Dioxan).

### 3.2. Der Einfluß von Wasser

Durch Zusatz geringer Mengen Wasser wird die Assoziation sehr stark verringert oder aufgehoben. Formamid oder Ameisensäure zeigen diesen Effekt schwächer (Abb. 4). Ähnliche Assoziat-Bildungen und ihre Störung durch Spuren Wasser sind von Seifenlösungen in beispielsweise Paraffinöl bekannt [17].

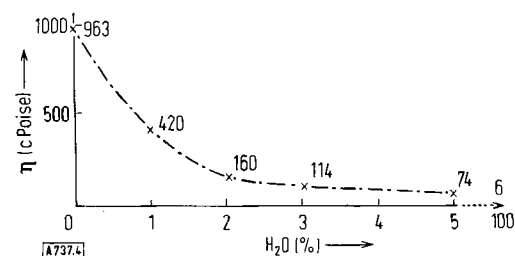


Abb. 4. Abnahme der Viskosität einer 6.5-proz. Polyurethanlösung in Aceton durch Wasserzusatz.

[17] J. G. Honig u. C. R. Singleton, J. phys. Chem. 58, 201 (1954); vgl. J. Stauff: Kolloidchemie. Springer, Berlin 1960.

Offenbar sind Polyurethan-Ionomere nur in wäßrig-organischem Medium (z.B. 80-proz. Aceton) vollständig solvatisiert (Abb. 5).



Abb. 5. Solvatisierung von Polyurethan-Ionomeren in ca. 80% Aceton + 20% Wasser (schematisch). /// = Aceton, v v v = Wasser.

### 3.3. Hydrophobe Wechselwirkung

Weitere Verschiebung des Wasser-Aceton-Verhältnisses zugunsten des Wassers führt erneut zur Viskositätszunahme, bis schließlich unter Opakwerden der Lösung die Viskosität wieder abnimmt.

Durch die Verarmung an Aceton verlieren die Polyäther-Segmente ihre Solvathülle; sie lagern sich zusammen und bilden hydrophobe Assoziate (Abb. 6), wobei zunächst ebenfalls die Viskosität ansteigt. Mit

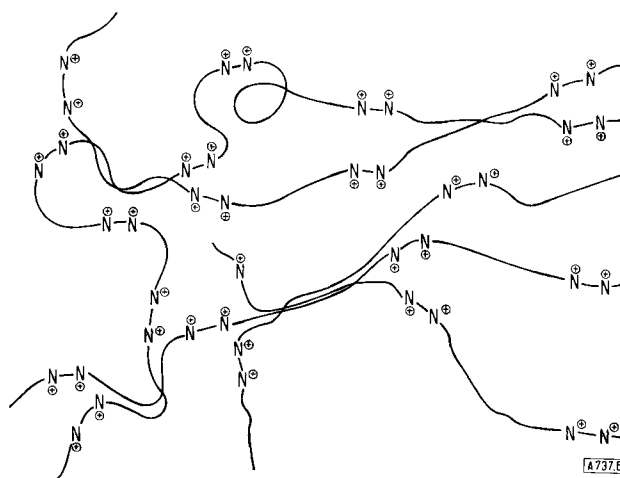


Abb. 6. Interchenare Assoziation der hydrophoben Segmente von Polyurethan-Ionomeren in ca. 60% Aceton + 40% Wasser (schematisch).

sinkender Acetonkonzentration ordnen sich die Assoziate unter Trübung und starkem Viskositätsabfall zu Sphärokolloiden um. Dabei entsteht ein niederviskoses wäßrig-kolloides Sol (Abb. 7).

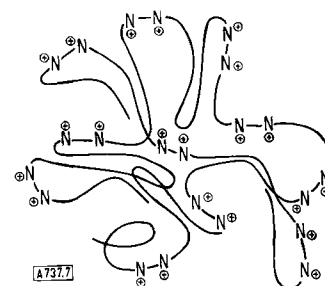


Abb. 7. Interchenare Assoziation der hydrophoben Segmente von Polyurethan-Ionomeren nach Umordnung zum Sphärokolloid in ca. 40% Aceton + 60% Wasser (schematisch).

Die Viskositätszunahme durch Wasserzusatz ist besonders deutlich, wenn der vierbindige Stickstoff eine Butyl- anstelle einer Methylgruppe trägt, wodurch die hydrophobe Bindung verstärkt wird.

Die rein wäßrigen Polyurethan-Sole enthalten als gelöste Teilchen also wiederum Assoziate, die je nach dem Ausmaß ihres hydrophilen Charakters mehr oder minder groß sind.

Die Polyurethan-Ionomeren gehören demnach wie die Seifen, die Invertseifen und viele Farbstoffsalze zur Gruppe der Assoziationskolloide. Während jedoch die letztgenannten Stoffe an sich niedermolekular sind und erst durch Assoziation zu Micellen pseudo-hochmolekularen Charakter annehmen, sind die Polyurethan-Ionomeren bereits hochmolekulare Segmentpolymere, die zu „Super-Makromolekülen“ (nach Staudinger: „makromolekularen Assoziationen“) assoziieren, wodurch Teilchengewichte (Micellgewichte) von über 500 000, vor allem aber auch „Vernetzungen“ durch Assoziation entstehen.

### 3.4. Wasserstoffbrücken

Im lösungsmittelfreien Zustand dürften sich die Polymerketten ebenfalls orientieren, wobei jeweils die polaren und die unpolaren Molekülsegmente bestrebt sind, sich zusammenzulagern.

Die beiden beim Übergang des Polyurethans aus der organischen in die wäßrige Phase nacheinander auftretenden Arten der Assoziation sind nun gleichzeitig vorhanden, so daß hydrophobe mit hydrophilen heteropolaren Micellsegmenten abwechseln. Man kann aus dem Röntgendiagramm gedehnter Folien auf zwei Arten von Nahordnungen schließen, was mit obigen Vorstellungen in Einklang steht.

Durch die Quaternierung wird bei basischen Segment-Polyurethanen die normalerweise bei  $3340\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande der Urethan-NH-Gruppe in Abhängigkeit vom Quaternierungsgrad um  $30\text{--}80\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben und gleichzeitig verbreitert.

Dieser Befund kann so gedeutet werden: Die Urethan-Gruppen, die vor der Quaternierung mit nur geringer Wahrscheinlichkeit auf ihresgleichen in Nachbarketten trafen, stehen sich nun gegenüber (Abb. 8). Dadurch können sich Wasserstoffbrücken bilden, die für die überraschend hohe mechanische Festigkeit und den ausgeprägten Elastomercharakter mitverantwortlich sind. Es liegt also eine durch Molekülorientierung bedingte Vernetzung vor, die sich aus Coulomb-Kräften und Wasserstoffbrücken zusammensetzt und deren Stärke einer chemischen Vernetzung gleichkommt.

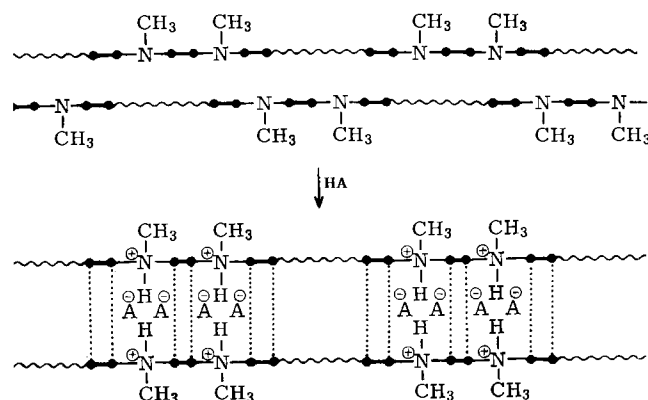


Abb. 8. Ausrichtung der Polymerketten.

Diese Vorstellung erklärt plausibel den Einfluß von Lage und Zahl der Urethangruppen auf die „physikalische Vernetzung“. Auch die anomale, bei kovalent vernetzten Elastomeren nie beobachtete Zunahme der bleibenden Dehnung mit wachsendem Vernetzungsgrad ist nun einleuchtend. Bei Zugbeanspruchung werden starke Kräfte auf die Wasserstoffbrücken ausgeübt, so daß Bindungen gelöst und energetisch günstigere neu geknüpft werden. Es kommt also zu einer Umorientierung unter teilweisem Gleiten. Die zur Umorientierung führenden Kräfte sind bei den stärker „vernetzten“ unnachgiebigeren Materialien größer, ebenso die Möglichkeiten zum „Einrasten“ während des Gleitvorgangs; daher werden hier auch höhere bleibende Dehnungen beobachtet.

Sofern die Ionomeren mit 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan hergestellt wurden, ist auch eine NH- $\pi$ -Elektronenwechselwirkung nicht auszuschließen.

Eine Bindung über protonierten basischen Stickstoff, wie sie bei durch HCl „vernetzten“ Butadien-2-Methyl-5-vinylpyridin-Copolymerisaten angenommen wird<sup>[17a]</sup>, ist jedoch unwahrscheinlich, da sich mit HCl und mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  hergestellte Polyurethan-Ionomere nicht wesentlich unterscheiden.

### 3.5. Tertiär- und Quartärstruktur

Lineare Polyurethan-Ionomere sind also durch die kombinierte Wirkung von elektrostatischen Kräften und Wasserstoffbrücken ganz besonders stabile „Nebenvalenzgele“. Dabei entsteht durch chemische Modifizierung des Primär-Makromoleküls – nämlich die Salzbildung – eine Tertiärstruktur, die die Eigenschaften des Polymeren entscheidender bestimmt als die geringe chemische Änderung vermuten läßt. Diese Erscheinung ist bei natürlichen Makromolekülen außerordentlich wichtig, beispielsweise bei Kollagen, Pektinen und Nucleinsäuren.

Es ist anzunehmen, daß sich auch „hydrophobe Bindungen“ und damit Quartärstrukturen<sup>[18]</sup> bilden, da für die Eigenschaften auch Art und Länge der hydrophoben Reste eine Rolle spielen. Dies gilt vor allem für die Polyäther- oder Polyester-Segmente, aber auch für Isocyanate und den alkylierenden Rest des Quaternierungsmittels.

Die Annahme hydrophober Bindungen erklärt die Unlöslichkeit von aus wäßrigen Polyurethan-Solen abgeschiedenen Folien und Überzügen in Wasser und die Bildung derartiger Sole selbst.

Auch die überraschend hohe Alterungsbeständigkeit wäßriger Polyesterurethan-Sole wird dadurch verständlich. Obwohl bekanntermaßen nichtstabilisierte Polyesterurethan-Elastomere in Wasser hydrolytisch abgebaut werden, blieben selbst feinteilige Sole von Polyesterurethan-Ionomeren nach drei Jahren fast unzersetzt.

Die Teilchen des Sols enthalten innen die unsolvatisierten, hydrophoben Polyester-Segmente in dichter

[17a] I. S. Ochrimenko, A. A. Petrov u. V. V. Vercholanzev, *Vysokomolekuljarnye Soedinenija* 3, 724 (1961); 4, 1463 (1962).

[18] H. Sund u. K. Weber, *Angew. Chem.* 78, 217 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 231 (1966).

Packung, während außen die Urethan-Segmente mit den sich gegenseitig abstoßenden Ammoniumgruppen stark hydratisiert vorliegen. Auf diese Weise sind die Polyestergruppen vor hydrolytischem Abbau ebenso gut geschützt wie im wasserfreien Feststoff<sup>[19]</sup>.

Befinden sich dagegen die Estergruppen in Nachbarschaft zum Ammoniumstickstoffatom, wie dies bei Polyurethanen aus basischem Polyester nach der Quaternierung der Fall ist, so werden daraus hergestellte Sole in kurzer Zeit hydrolytisch abgebaut.

### 3.6. Vergleich mit Polypeptiden

Polyurethan-Ionome zeichnen sich durch drei Arten inter- und intrachainer Wechselwirkungen aus: 1. elektrostatische Kräfte, 2. Wasserstoffbrücken, 3. hydrophobe Wechselwirkungen. Somit liegt ein Vergleich mit Proteinen nahe.

Man nimmt an<sup>[20]</sup>, daß bereits durch die Primärstruktur (chemische Zusammensetzung und Sequenz der kovalent gebundenen Ketten) der Polypeptide die Gesamtstruktur (d.h. Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur) auch sehr hochmolekularer und kompliziert gebauter Proteine bestimmt wird. Die übergeordneten Strukturen ergeben sich aus der Primärstruktur durch die genannten drei Arten von Wechselwirkungen.

Modells substanzen für Proteine müssen aus kovalenten Ketten bestehen und die Voraussetzungen für diese Wechselwirkungen bieten.

So konnte Thiele aus Lösungen abgebauter Nativ-Polypeptide durch Eindiffundieren von Salzen („Ionotropie“) anisometrische Verbände aufbauen, die weitgehend den als Ausgangsmaterial verwendeten Naturstoffen entsprechen<sup>[21]</sup>.

Vorversuche ergaben, daß auch Sole aus Polyurethan-Ionomeren durch Elektrolyte zu ionotropen Gelen verfestigt werden können. Demnach ist zu erwarten, daß auch Polyurethan-Ionome anisometrische komplizierte Strukturen zu bilden vermögen, wobei sie den Vorteil einer außerordentlichen Vielfalt des Aufbaus bieten. Insbesondere können durch Änderung von Struktur und Länge des hydrophoben Segmentes die Eigenschaften in Richtung verminderter Hydrophilie und ausgeprägteren „Kunststoffcharakters“ verschoben werden.

Für den in physikalisch-chemischer Hinsicht proteinähnlichen Charakter der Polyurethan-Polyelektrolyte und der Ionomeren spricht z.B. ihre hervorragende Verträglichkeit mit Gelatine<sup>[4,22]</sup>. Demnach scheint der Einsatz von Polyurethan-Ionomeren auch in der Medizin möglich<sup>[23]</sup>.

[19] Vgl. hierzu z.B. J. C. Kendrew et al., *Nature* (London) 190, 666 (1961), wonach im Myoglobin alle Phenylalanin- und Methionin-Seitenketten nach innen in hydrophobe Molekülbezirke gerichtet sind.

[20] Vgl. H. Zahn, *Kolloid-Z.* 197, 14 (1964); S. J. Singer, *Advances in Protein Chem.* 17, 1 (1962); J. D. Bernal, *Disc. Faraday Soc.* 25, 7 (1958).

[21] H. Thiele et al., *Kolloid-Z.* 197, 26 (1964).

[22] D. Dieterich, O. Bayer, W. Himmelmann u. H. Ulrich, DBP 1179109 (13. April 1963); *Chem. Abstr.* 61, 16253 g (1964); DBP 1260974 (US-Prior. 25. März 1964); *Chem. Abstr.* 68, 100658 t

## 4. Wäßrige Polyurethan-Ionomer-Dispersionen

Die bemerkenswerteste und technisch wichtigste Eigenschaft aller Polyurethan-Ionomeren ist ihre Fähigkeit, mit Wasser unter bestimmten Bedingungen spontan stabile Dispersionen zu bilden<sup>[10-16]</sup>. Es handelt sich dabei um kolloide Zweiphasensysteme, in denen eine diskontinuierliche Polyurethan-Phase in einer kontinuierlichen Wasserphase verteilt ist. Der Durchmesser der dispersen Polyurethanteilchen kann zwischen etwa 20 und 5000 nm variiert werden.

Lösungen von Polyurethan-Ionomeren in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran gehen beim Einrühren von Wasser spontan in Dispersionen über, von denen anschließend das organische Lösungsmittel abdestilliert werden kann, so daß lösungsmittelfreie Sole und Latices der Ionomeren entstehen. Das übliche Emulgieren<sup>[24-28]</sup> entfällt.

### 4.1. Fällungsdispergierung

Enthalten 100 g des Polymeren mehr als ca. 70 Milliäquivalent kationischer oder anionischer Gruppen, so vollzieht sich der Übergang aus der organischen Lösung in das wäßrige Sol völlig kontinuierlich, wobei die oben geschilderten Stadien (Ion. Assoziation, molekulare Lösung, hydrophobe Assoziation) durchlaufen werden. Der Vorgang kann als „Fällungsdispergierung“ bezeichnet werden, da der Wasserzusatz zunächst eine Ausfällung der hydrophoben Polymeranteile zur Folge hat, die jedoch durch die ionischen Segmente stabilisiert werden.

### 4.2. Dispergierung durch Phasenumkehrung

Polyurethanlösungen mit niedrigerem Gehalt an ionischen Gruppen (5 Milliäquivalent/100 g Polymeres können noch zur Bildung emulgatorfreier stabiler Dispersionen ausreichen) können eingerührtes Wasser auch primär unter Bildung einer Wasser-in-Polymer-Emulsion (W/O-Typ) aufnehmen, die mit steigendem Wassergehalt viskoser wird, bis sie in eine dünnflüssige O/W-Emulsion umschlägt. Dabei drängt sich das

(1968); W. Keberle, W. Himmelmann, D. Dieterich, O. Bayer u. F. Nittel, US-Pat. 3397989 (dtsh. Prior. 17. März 1965); W. Keberle, W. Himmelmann, F. Nittel u. G. Oertel, Franz. Pat. 1533689 (dtsh. Prior. 6. Aug. 1966), alle Farbenfabriken Bayer.

[23] Vgl. R. D. Falb, *Rubber Chem. Technol.* 39, 1288 (1966); J. W. Boretos u. W. S. Pierce, *Science* (Washington) 158, 1481 (1967); D. J. Lyman, *Ann. New York Acad. Sci.* 146, 30 (1968); S. N. Levine, *ibid.* 146, 3 (1968).

[24] DRP 255129 (13. März 1912), Farbenfabriken Bayer; *Chem. Zbl.* 1913 I, 362.

[25] H. Fikentscher, *Kunststoffe* 53, 734 (1963).

[26] P. Schlack, DBP 920512 (16. Juni 1943), Bobingen AG für Textilfasern.

[27] H. Gensel u. E. Windemuth, DBP 819086 (24. Sept. 1949); DBP 957564 (29. April 1952); E. Windemuth, H. Gensel u. W. Kreutzmann, DBP 865593 (30. Nov. 1950), alle Farbenfabriken Bayer; *Chem. Abstr.* 49, 3549 h (1955); 53, 12698 c (1959); 52, 14182 (1958).

[28] J. E. Mallonee, DAS 1097678 (US-Prior. 30. Juni 1953), du Pont; *Chem. Abstr.* 52, 19224 d (1958).



Wasser von den ionischen Gruppen ausgehend immer mehr in den Polymerverband hinein, wobei dieser umstrukturiert wird und schließlich in kugelförmige, von Wasser eingeschlossene Gebilde zerfällt. Diese enthalten innen die hydrophoben Polyäther- oder Polyestersegmente, während außen im hydratisierten Bereich Urethan- oder Harnstoff- und Salz-Gruppen liegen.

#### 4.3. Die Grenzschicht

Während ein durch Seifen stabilisierter Polystyrol-latex ein klar definiertes Zweiphasensystem bildet (wasserfreie disperse Polystyrolphase, polymerfreie kontinuierliche Wasserphase und monomolekulare Seifenschicht an der Grenzfläche), ist bei Polyurethan-Ionomer-Dispersionen eine mehr oder minder ausge dehnte Grenzschicht mit von innen nach außen zunehmendem Wassergehalt vorhanden. Mit steigender Konzentration an ionischen Gruppen wird dieser Effekt deutlicher: die Trübung nimmt ab, und man erhält schließlich nahezu klare Sole. Der aus der Lichtstreuung und deren Winkelabhängigkeit ermittelte Quellungsgrad liegt in Abhängigkeit vom Gehalt an ionischen Gruppen zwischen 1.2 und ca. 5; dies bedeutet Effektivkonzentrationen an gequollenen Teilchen von 60–85 %. Die ausgeprägte Strukturviskosität läßt auf die starke Wechselwirkung der dispergierten Teilchen schließen und weist zusammen mit anderen Merkmalen, z.B. der chemischen Vernetzbarkeit von konzentrierten Solen als Ganzem, auf den bereits lösungsähnlichen Zustand hin.

Deshalb und wegen der Hydratation der Teilchen ist bei der Bestimmung von Teilchengrößen Vorsicht geboten, da der Teilchendurchmesser nur am getrockneten und entquollenen Material eine definierte Größe ist, die z.B. elektronenmikroskopisch ermittelt werden kann. Die Methode versagt aber bei weichen und feinteiligen ( $<200$  nm) Ionomeren wegen deren Bestreben, miteinander unter Filmbildung zu verfließen.

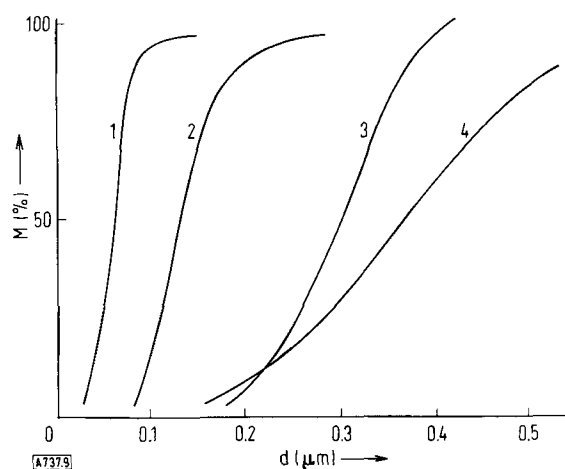


Abb. 9. Teilchengrößenverteilung einiger Polyurethan-Dispersionen, berechnet aus der zeitlichen Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und damit des Konzentrationsverlaufes in der Ultrazentrifugenzelle. Korrektur nach Mie unter Berücksichtigung des Quellungsgrades (Bestimmung Dr. Scholtan und Dr. Lie).

M = Massenanteile, d = Durchmesser. 1–4 s. Text.

Die Teilchengrößenverteilung ist bei den durch „Fällungsdispergierung“ hergestellten feinteiligen Dispersionen meist eng, bei den durch Phasenumkehrung gewonnenen gröberen Dispersionen deutlich breiter (Abb. 9, Kurven 1 und 2 bzw. 3 und 4).

Dispersionen mit z.B. 2–5 Milliäquivalent-ionischen Gruppen/100 g Polymeres zeigen nur geringe Quellung und Teilchendurchmesser um  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Derartige Dispersionen können daher mit Feststoffgehalten von 45 bis 60 % und niedriger Viskosität selbst bei sehr hohem Molekulargewicht hergestellt werden.

Bei Durchmessern zwischen 2 und  $5\text{ }\mu\text{m}$  und Konzentrationen über 45 % wird häufig Rheopexie beobachtet, d.h. die Viskosität nimmt bei mechanischer Belastung sprunghaft zu. Im Extremfall wird das Entnehmen einer Probe unmöglich, da z.B. beim Eintauchen eines Löffels die ihn umgebende Dispersion reversibel erstarrt. Hier dürfte die Wechselwirkung zwischen den Teilchen infolge Fehlens einer Emulgatorschicht besonders groß sein.

#### 4.4. Redispergierbare Suspensionen

Wird der Gehalt an ionischen Gruppen noch weiter gesenkt, so führt die Dispergierung zu Polyurethan-Suspensionen mit Teilchendurchmessern über  $5\text{ }\mu\text{m}$  bis zur Größe von 1–2 mm. Solche Suspensionen sind im allgemeinen uninteressant; sie sedimentieren rasch, wobei die Teilchen miteinander verkleben und verschmelzen. Führt man jedoch während oder nach der Dispergierung eine chemische Vernetzung durch, so werden Suspensionen von Elastomerteilchen erhalten, die zwar sedimentieren, jedoch jederzeit durch einfaches Aufrühren resuspendierbar sind. Auch Polyurethan-Pulver lassen sich auf diese Weise herstellen<sup>[29]</sup>.

Durch spezielle Arbeitstechniken können Polyurethane auch in Form feiner, in Wasser suspendierter Fäserchen erhalten werden (Abb. 10). Je nach Aufbau und Herstellungsweise sind also Dispersionen mit Polyurethan-Ionomer-Teilchen von der Größe weniger Makromoleküle (Abb. 11) bis zum mm-Bereich zugänglich (Abb. 12). Typisch für Iomere sind die entquollenen Dispersionsteilchen in Abbildung 13.

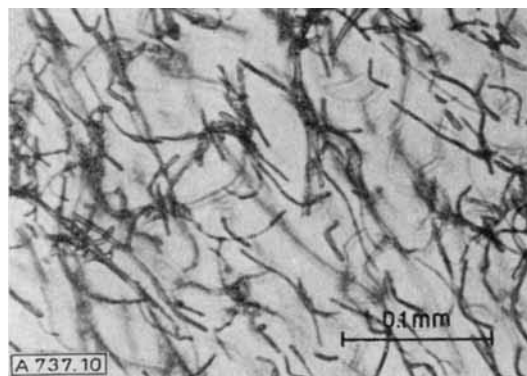


Abb. 10. Polyurethan-Suspension, faserig, lichtmikroskopisch, 200-fach.

[29] H. Witt u. D. Dieterich, DBP 1282962 (28. April 1966); D. Dieterich u. H. Witt, Brit. Pat. 1158088 (dtsh. Prior. 1. Febr. 1967), beide Farbenfabriken Bayer.

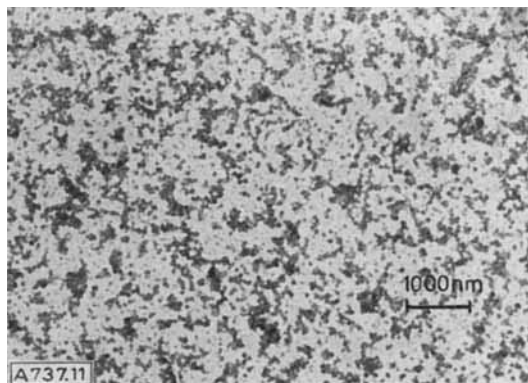


Abb. 11. Polyurethan-Sol, elektronenmikroskopisch, 7500-fach (Aufnahme Dr. Born).

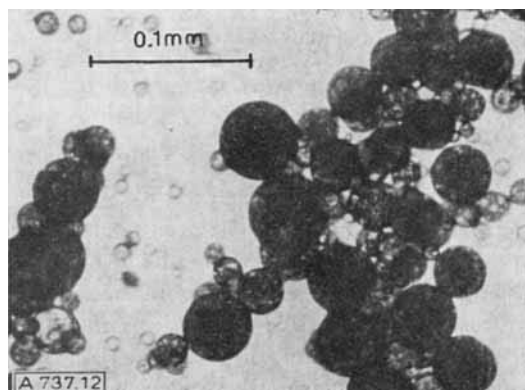


Abb. 12. Polyurethan-Suspension, kugelig, lichtmikroskopisch, 220-fach.

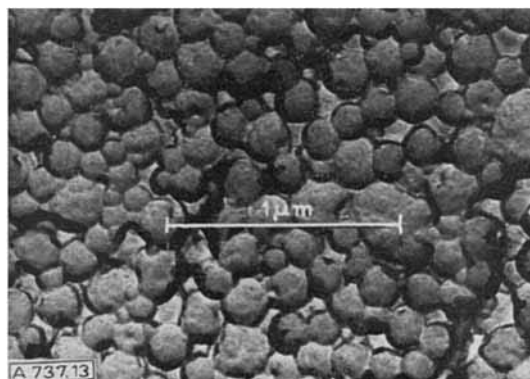


Abb. 13. Polyurethan-Latex, gefriergetrocknet (Kohle-Abdruck), 31000-fach (Aufnahme Dr. Menold). Die raue Oberfläche der Teilchen weist auf die Entquellung der Teilchen während der Gefrier Trocknung hin.

## 5. Anwendung

Polyurethan-Ionomere gestatten eine gezielte Veränderung der Eigenschaften von Photogelatine im Hinblick auf Flexibilität, Dimensionsstabilität und Quellbarkeit<sup>[22]</sup>. Offenbar bilden die beiden Komponenten durch Wechselwirkung der kationischen oder der anionischen Zentren des Polyurethans mit den amphoteren zwitterionischen Zentren der Gelatine einerseits und durch Wasserstoffbrücken zwischen Urethan- und Amidgruppen andererseits eine Art Symplex.

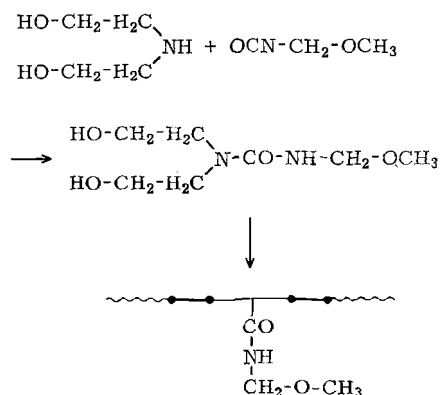
Polyurethan-Dispersionen können als ausreagierte wäßrige Einkomponentensysteme überall dort zum Einsatz kommen, wo bisher Polyurethan-Reaktivsysteme aus organischen Lösungsmitteln verwendet werden, oder wo die Applikation solcher Systeme am Lösungsmittelgehalt scheiterte, die wertvollen Eigenschaften des Polyurethans (Elastizität, Reiß- und Abriebfestigkeit, gutes Tieftemperaturverhalten und hohe Lösungsmittelresistenz) aber gewünscht werden.

Die interessanteste Eigenschaft solcher Dispersionen ist ihr hervorragendes Filmbildungsvermögen, das praktisch dem organischer Lösungen gleichkommt. Selbst Dispersionen sehr harter Polyurethane, wie sie für Lackierungen benötigt werden, trocknen bereits bei Raumtemperatur und darunter zu hochglänzenden Schichten auf.

Weiche Polyurethan-Ionomere eignen sich für das Beschichten und Imprägnieren von Textilien, wobei besonders die gute Resistenz gegenüber Perchloräthylen hervorzuheben ist.

Zur Verbesserung der Wasserfestigkeit können Polyurethan-Ionomere zusätzlich chemisch vernetzt werden, z.B. durch Polyisocyanate oder polyfunktionelle Alkylierungsmittel. Besonders bewährt haben sich Formaldehyd und seine Derivate<sup>[30]</sup>. In Gegenwart aliphatischer Urethan- oder Harnstoffgruppen reagieren sie bereits bei Raumtemperatur.

Zum Aufbau Reaktivgruppen tragender Einkomponentensysteme kann Methoxymethylisocyanat eingesetzt werden<sup>[31]</sup>.



Anionische Polyurethan-Dispersionen haben gegenüber kationischen den Vorteil größerer Stabilität gegenüber Elektrolyten (besonders bei Vorliegen von Sulfonatgruppen) und dadurch besserer Pigmentverträglichkeit sowie der Kombinierbarkeit mit handelsüblichen Polymerisat-Dispersionen und Hilfsmitteln. Kationische Produkte haften ungewöhnlich gut, z.B. auch auf Glas.

[30] D. Dieterich u. E. Müller, DBP 1187012 (13. März 1963); E. Müller u. D. Dieterich, DAS 1284963 (3. Mai 1965); beide Farbenfabriken Bayer.

[31] G. Oertel, H. Holtschmidt, K. Wagner u. K. E. Zenner, DBP 1244410 (3. Febr. 1965); D. Dieterich, W. Keberle u. E. Müller, DBP 1241104 (5. Juni 1965); W. Keberle u. D. Dieterich, Belg. Pat. 682689 (dtsh. Prior. 18. Juni 1965); alle Farbenfabriken Bayer.

Für vernetzte redispersierbare Polyurethan-Ionomer-Suspensionen zeichnen sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung mikroporöser Flächengebilde (Syntheseleder) ab.

Bei den in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten wurden wir von einer Reihe Kollegen der Anwendungstechnischen Abteilung, der Analytik, der Ingenieurabteilung sowie der Technika unterstützt. Besonderen An-

teil haben Herr Dr. M. Hoffmann (Polymer-Analytik) sowie Herr Dr. Erwin Müller, unter dessen Leitung die Entwicklung stand. Ihnen allen sei an dieser Stelle gedankt. Unser besonderer Dank gilt dem früheren Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Bayer, der 1962 den Anstoß zu diesen Arbeiten gab und sie durch zahlreiche Diskussionen förderte.

Eingegangen am 23. September 1969 [A 737]

## Chlorsulfonylierte Kohlensäurederivate

Von G. Zumach und E. Kühle[\*]

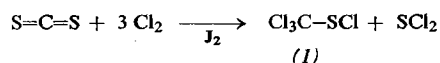
Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

In diesem Aufsatz werden zunächst die Synthesen von Chlorcarbonylsulfonylchlorid und seinen Iminoanaloga beschrieben. Das chemische Verhalten dieser bifunktionellen Verbindungen wird an ausgewählten Beispielen aufgezeigt. Hierbei nehmen die Synthesen fünfgliedriger Heterocyclen mit Schwefel, Sauerstoff und/oder Stickstoff eine bevorzugte Stellung ein.

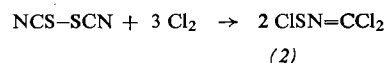
### 1. Einleitung

Dieser Aufsatz befaßt sich mit Verbindungen, die als Kohlensäure- und gleichzeitig als Sulfensäurederivate angesehen werden können. Zwei Verbindungen dieser Reihe, das Trichlormethansulfonylchlorid (1) und das N-Dichlormethylen-sulfonylamid-chlorid (2), sind seit langem bekannt.

Das formal aus einer Orthokohlensäuretrichlorid- und einer Sulfonylchloridgruppe zusammengesetzte Trichlormethansulfonylchlorid (1), das vor 100 Jahren von Rathke<sup>[1]</sup> durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Jod als Katalysator erstmals synthetisiert worden ist, wird heute nach dem gleichen Verfahren großtechnisch hergestellt.



1924 haben Kaufmann und Liepe<sup>[2]</sup> durch Chlorierung von Dirhodan „Rhodantrichlorid“ erhalten, das später als (2) erkannt wurde<sup>[3]</sup>.



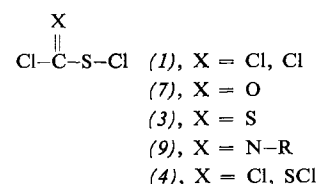
[\*] Dr. G. Zumach und Dr. E. Kühle  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] B. Rathke, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 858 (1870).

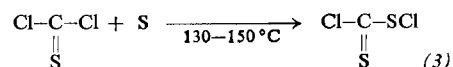
[2] H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 923 (1924).

[3] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1969).

Während sich (2) bei den meisten Reaktionen unter Abspaltung von Cyanchlorid wie ein verkapptes Schwefeldichlorid verhält, leiten sich vom Trichlormethansulfonylchlorid (1) die hier zu behandelnden chlorsulfonylierten Kohlensäurederivate ab:



Im folgenden sollen Chlorcarbonylsulfonylchlorid (7), die Imino-chlormethansulfonylchloride (9)<sup>[4]</sup> sowie auch Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid (3) und Dichlormethanbis(sulfonylchlorid) (4) betrachtet werden. Chlorthiocarbonylsulfonylchlorid (3), das als Zwischenstufe bei der Schwefelkohlenstoffchlorierung auftreten sollte, ist unseres Wissens bisher nicht hergestellt, aber von Klason<sup>[5]</sup> als Produkt bei der Schwefelung von Thiophosgen beschrieben worden.



Der von Klason angegebene recht hohe Siedepunkt von 140 °C bei etwa 15 Torr dürfte für diese Verbindung wohl nicht zutreffen, da Thiophosgen unter Normaldruck bereits bei 73–74 °C siedet.

Dichlormethanbis(sulfonylchlorid) (4), ebenfalls eine Zwischenstufe der Schwefelkohlenstoffchlorierung, ist

[4] Früher als „Senföchloraddukte“ bezeichnet.

[5] P. Klason, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2376 (1887).