

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«
HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

83. JAHRGANG 1971
HEFT 10
SEITE 339–378

Die Synthese heterocyclischer Ringsysteme für wärmebeständige Kunststoffe aus Polyisocyanaten

Von Rudolf Merten^[*]

Die insbesondere in den Vereinigten Staaten durchgeführten Untersuchungen auf dem Raumfahrt- und Raketengebiet haben großes Interesse an Kunststoffen mit erhöhter Wärmebeständigkeit hervorgerufen. Es zeigte sich, daß es möglich ist, mit organischen Kunststoffen wesentlich über die vermutete Grenze der Wärmebeständigkeit hinauszugelangen und Kunststoffe und Polymere zu synthetisieren, die den Temperaturbereich von ca. 200 bis ca. 500°C erreichen, der ursprünglich den anorganischen Stoffen vorbehalten schien.

1. Einleitung

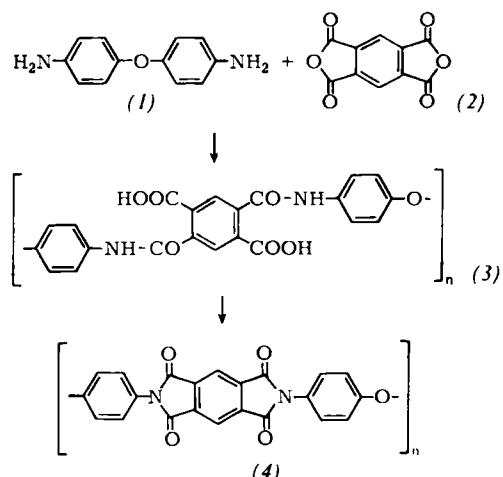
Bei organischen Verbindungen wird die Wärmebeständigkeit wesentlich durch die Strukturelemente bestimmt. Speziell Polymere mit wiederkehrenden heteroaromatischen Einheiten – diese insbesondere mit anderen aromatischen Systemen kondensiert – sind thermisch äußerst beständig. Jedoch ist dieses Strukturmerkmal, wie im folgenden ausgeführt, nicht unbedingt zur Erzielung hoher Wärmebeständigkeit erforderlich.

Der Begriff „Wärmebeständigkeit“ von Kunststoffen“ kann verschieden ausgelegt werden. Man kann darunter einen hohen Schmelz- oder Erweichungspunkt (oberhalb ca. 250°C), einen hohen Zersetzungspunkt oder auch eine große Beständigkeit bei der Differentialthermoanalyse oder bei thermogravimetrischen Untersuchungen verstehen. Wesentlich für eine praktische Anwendung sind hingegen die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe sowohl bei einer hohen thermischen Kurzzeitbeanspruchung als auch bei länger währender Alterung (siehe dazu Abschnitt 6). Über diese allgemeinen Fragen liegen zusammenfassende Arbeiten vor^[1,2].

Es soll nun in diesem Fortschrittsbericht – speziell unter dem Gesichtspunkt einer praktischen Anwendung auf dem Elektroisolierstoffgebiet – über Synthesen wärmebeständiger Kunststoffe aus Polyisocyanaten berichtet werden.

Der erste wesentliche Beitrag auf dem Gebiet von Polymeren mit erhöhter Wärmebeständigkeit waren die Poly-pyromellitimide, die primär von der Firma DuPont entwickelt wurden. Pyromellitsäuredianhydrid (2) und 4,4'-Diaminodiphenyläther (1) geben über die Zwischenstufe der Polyamidcarbonsäuren (3) die Polypyromellitimide (4), die in verschiedener Form (Capton H als Folie, Pyre ML als Lackkomponente oder Vespel als Kunststoff) breitere Anwendung gefunden haben.

Bereits an diesem System zeigen sich die Schwierigkeiten, die mit dem Aufbau derartiger Kunststoffe in der Praxis



[*] Dr. R. Merten
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken
Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

verbunden sind. Aufgrund der hohen Erweichungstemperaturen (über 250°C) ist eine Bearbeitung nach dem Thermoplastprinzip nur unter sehr speziellen Bedingungen möglich. Allgemeiner anwendbar ist die Verarbeitung über Lösungen, wobei meistens Vorstufen eingesetzt werden müssen. Die fertigen Polymeren sind in technisch verwendbaren Medien praktisch unlöslich; eine Löslichkeit in z. B. konzentrierter Schwefelsäure oder Chlor-schwefelsäure ist kaum von praktischem Interesse.

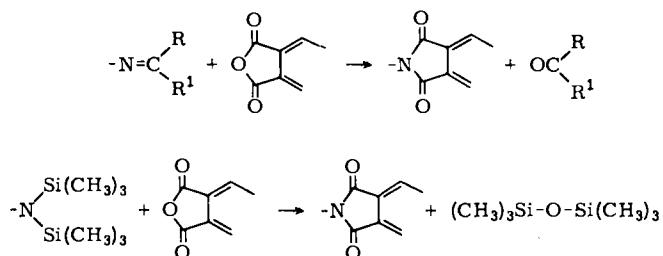
Da die anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere das elastische Verhalten, nur bei Produkten mit hohem Molekulargewicht zufriedenstellend sind, müssen diese Vorstufen bereits hinreichend hoch kondensiert werden können – ein Problem, das sich vielfach nur durch aufwendige und komplizierte Reinigungsoperationen lösen lässt. So wird das Polypyromellitimid (4) durchweg erst nach Formgebung auf der Stufe der Amidcarbonsäure (3) in das fertige Polymere übergeführt. Komplikationen treten hierbei aufgrund der geringen Hydrolysebeständigkeit der Zwischenstufe (3) (und es wird bei der Cyclisierung zu (4) Wasser abgespalten) sowie der erforderlichen Reinigung des Ausgangsmaterials auf. Als weiterer Nachteil ist die je nach Anwendungsgebiet recht hohe Abfallquote, beispielsweise von Filmmaterial, bei der Weiterverarbeitung anzusehen, da das Material nach der Cyclisierung praktisch unlöslich ist.

Wesentliche Vorteile beim Aufbau von Polyimidsystemen bietet die Verwendung von „verkappten“ Aminen. Diese „verkappten“ Amine sind durchweg weniger basisch als die Grundkörper und lassen sich besser in reiner Form gewinnen. Ferner reagieren sie mit den Anhydridgruppierungen wesentlich langsamer, so daß stufenweise Umsetzungen durchgeführt werden können. Ein weiterer Vorteil liegt zum Teil in der Abspaltung inerter, flüchtiger Nebenprodukte, die nicht in das Reaktionsgeschehen eingreifen können (siehe Abschnitt 6.2).

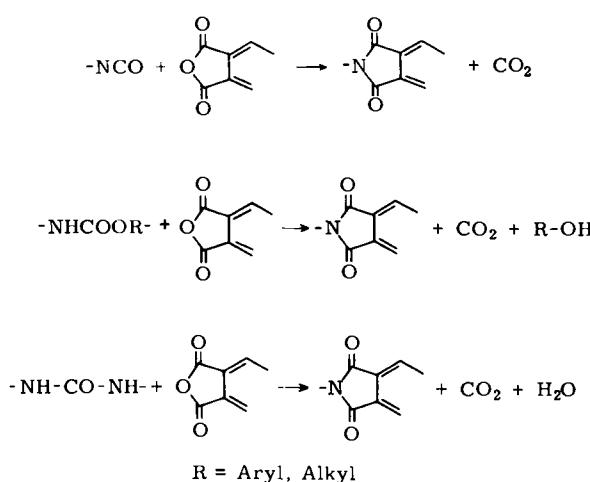
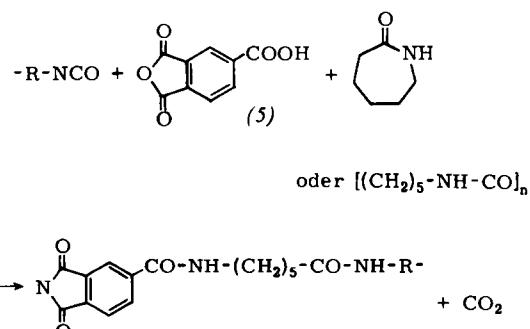
Als interessanteste Variante der „verkappten“ Amine bieten sich die Isocyanate^[3] an. Diese reagieren mit einer Anhydridgruppierung letztlich unter Abspaltung von Kohlendioxid als inerter Komponente zum Imid, wobei die Reaktionstemperaturen von 120–200°C eine gute Steuerung der Reaktion zulassen. Anstelle der freien Isocyanate können mit gleich gutem oder auch teilweise beserem Erfolg Verbindungen eingesetzt werden, die erst

bei erhöhter Temperatur wie Isocyanate reagieren und gegebenenfalls in Kombinationen eine weitere Variation des Reaktionsablaufes gestatten. Erwähnt seien beispielsweise *O*-Aryl- oder *O*-Alkylcarbaminsäureester oder auch die den Isocyanaten zugrundeliegenden Harnstoffe.

Statt als Isocyanate können die Amine auch in Form von Ald- oder Ketiminen^[4] oder als *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-Derivate^[5] eingesetzt werden. Die Kondensation mit den Anhydriden erfolgt unter Eliminierung von Oxo-Verbindung bzw. von Hexamethydisiloxan.



Nach den angeführten Methoden können Imidgruppierungen enthaltende Polymere nach Belieben aufgebaut werden, wobei zahlreiche Variationen durch zusätzliche funktionelle Gruppen möglich sind. Am interessantesten sind die unter Verwendung von Pyromellitsäure hergestellten reinen Polyimide, die aus Trimellitsäureanhydrid gewonnenen Poly-amid-imide sowie über zusätzlich eingeführte Estergruppen modifizierte Typen. Eine Variante von besonderer technischer Bedeutung kann durch Mitverwendung von Caprolactam und seinen Polymeren bei der Kondensation zwischen Anhydriden und Isocyanaten oder „verkappten“ Isocyanaten erreicht werden^[6]. Die Reaktion sei für Trimellitsäureanhydrid (5) summarisch wiedergegeben.

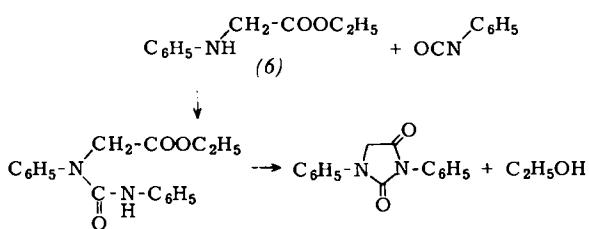


3. Polyhydantoine

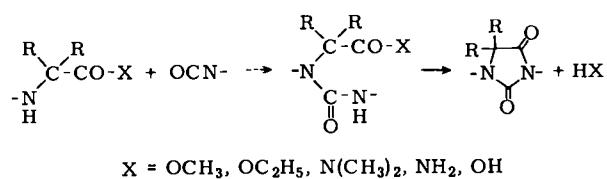
Bei den Polyimid-Kunststoffen sowie auch den anderen bekannten wärmebeständigen Systemen haben die heterocyclischen Einheiten durchweg aromatischen Charakter und sind zudem mit aromatischen Systemen kondensiert. Thermisch sehr stabil können jedoch auch nicht-aromatische Systeme sein, wie wir speziell an Polyhydantoinen zeigen konnten.

Mittlerweile sind mehrere Möglichkeiten zum Aufbau von Polyhydantoinen bekannt geworden^[7,8]. Neben der Polymerisation von *N*-Vinylhydantoinen^[9], der Addition von HCN an Diisocyanate^[10] sowie der Kondensation von

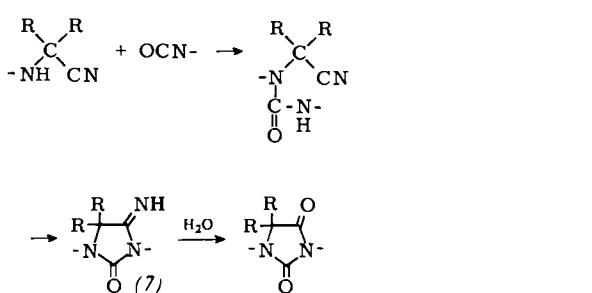
Bishydantoinen mit Formaldehyd^[11] spielt hierbei die im Prinzip von *Wheeler* und *Hoffman*^[12] bereits 1911 beschriebene Reaktion von *N*-Phenylglycinester (6) mit Phenylisocyanat eine besondere Rolle^[7, 8].



Diese Reaktion ist allgemeiner Natur und kann durch Verwendung polyfunktioneller Glycinester und polyfunktioneller Isocyanate (oder auch ihrer Derivate) zur Synthese von Polymeren herangezogen werden.



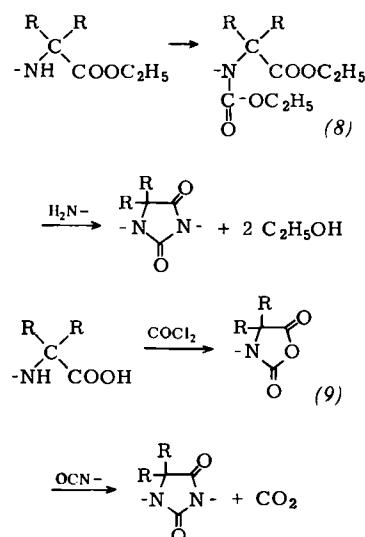
Eine Variante dieses Verfahrens besteht in der Reaktion von Glycinnitrilen mit Isocyanaten^[13].



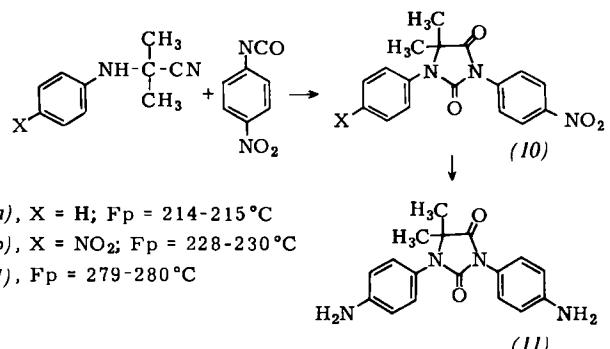
Die erhaltenen Harnstoffe cyclisieren zu „Iminohydantoinen“ (7), die durch Hydrolyse in die Hydantoine übergehen. Dieser Weg eignet sich besonders zur Herstellung niedermolekularer Hydantoine, die anschließend über funktionelle Gruppen zu Polymeren umgesetzt werden.

Weitere Möglichkeiten zum Aufbau der Hydantoinringe bietet die Verwendung von Glycin-*N*-carbonsäure-Deri-

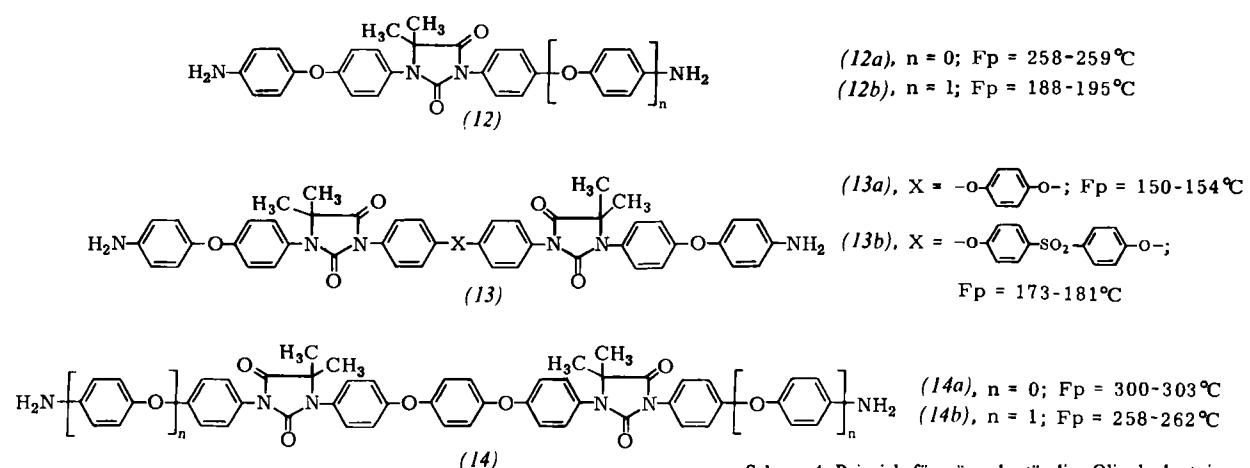
vaten, z.B. der Ester (8)^[14] und der Anhydride (9), die mit Aminen und Isocyanaten gleichfalls zu Hydantoinen reagieren.



Die beiden letzten Methoden haben sich jedoch zum Aufbau von hochmolekularen Verbindungen als weniger gut geeignet erwiesen, da die polyfunktionellen Ausgangsprodukte nur schwierig in reiner Form erhalten werden können.

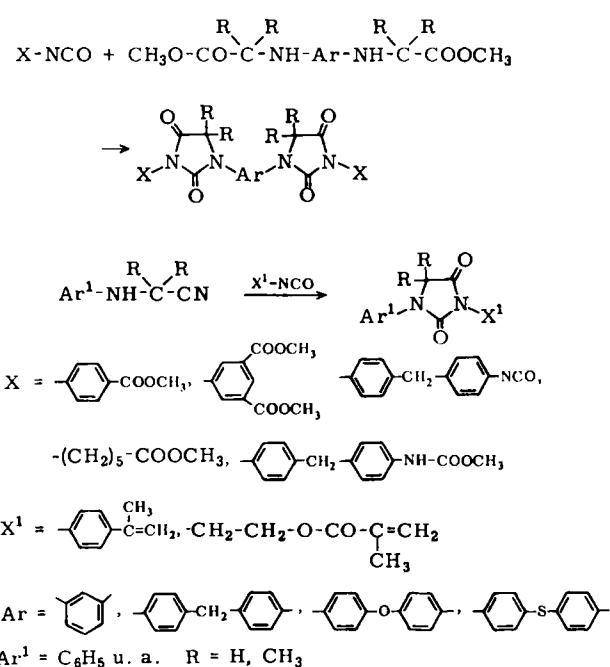


Unter Verwendung obiger Methoden wurden zahlreiche Monomere und Oligomere hergestellt, die neben den Hydantoinringen zusätzliche reaktive Gruppierungen enthalten, die die Bildung von Polymeren gestatten. Über mehrere Möglichkeiten dafür unterrichten die folgenden Formeln sowie Schema 1 (siehe auch^[13, 15]).

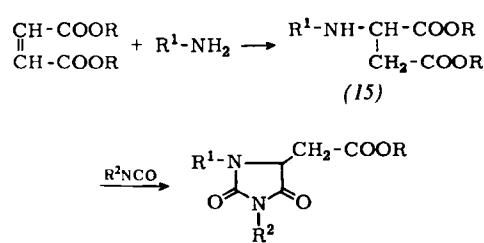


Schema 1. Beispiele für wärmebeständige Oligohydantoine.

Über die Isocyanate können weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden, beispielsweise durch Verwendung von Isocyanaten mit zusätzlichen Carbonsäureestergruppen oder mit ungesättigten Gruppierungen oder auch mit zusätzlichen Isocyanatgruppen.



Eine weitere Variante zur Herstellung von Oligohydantoinen mit funktionellen Gruppen geht von Asparaginsäureestern aus. Die Addition von primären Aminen an Malein- und Fumarsäureester zu Asparaginsäureestern (15) verläuft glatt; durch anschließende Reaktion mit (Poly-)Isocyanaten entstehen gleichfalls Hydantoine mit Carbonsäureestergruppen. Polyfunktionelle Derivate sind z. B. über Polvamine oder Polvisocyanate zugänglich^[16].

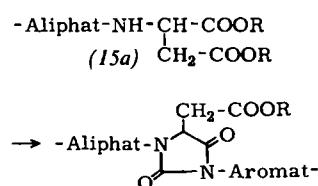


Die beschriebenen Synthesewege führen zu mehr oder minder hochmolekularen Verbindungen mit Hydantoinringen, die noch zusätzlich funktionelle Gruppen zur Umwandlung in höherpolymere Systeme enthalten. So können aus diesen „Oligohydantinen“ mit freien Aminogruppen Polyamide und Polyimide (beispielsweise mit Isophthaloylchlorid oder Pyromellitsäuredianhydrid) hergestellt werden. Eine Phosgenierung der Amino-oligohydantine führt zu polyfunktionellen Isocyanaten, die nach den Methoden der Polyurethan-Chemie weiter umgesetzt werden können. Oligohydantone mit Carbonsäuregruppen können durch Veresterung oder Aminolyse modifiziert werden. Ungesättigte Vertreter lassen sich homo- oder copolymerisieren.

Polyhydantoine können auch durch polymer-aufbauende Reaktion im Sinne einer Additions-Kondensation erhalten werden, sofern man Verbindungen mit mindestens zwei Glycinestergruppen mit Polyisocyanaten umsetzt.

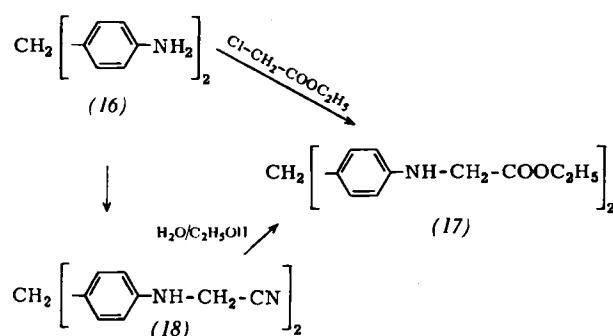
Hierzu bieten sich insbesondere zwei Verfahren an: 1. die Reaktion von Malein-(Fumar-)säureestern mit Diaminen und Diisocyanaten und 2. die Reaktion von aromatisch gebundenen Bisglycinestern mit Polyisocyanaten.

Das erste Verfahren führt im günstigsten Fall zu gemischten aliphatisch-aromatischen Polyhydantoinen, deren Wärmebeständigkeit aufgrund der aliphatischen Anteile geringer ist. (Eine Verwendung von aromatischen Diaminen in der Additionsreaktion lässt sich technisch aufgrund der geringen Additionsbereitschaft schlecht in hinreichend hoher Ausbeute verwirklichen.) Es besticht jedoch das ein-



fache Verfahren; man tropft zu dem in Kresol vorgelegten Maleinsäureester die Amin-Komponente, setzt nach der Addition zu (*15a*) das Diisocyanat zu und kondensiert die Verbindungen beim Siedepunkt des Kresols. Die so erhaltenen kresolischen Polyhydantoinlösungen können direkt zu Elektroisolierlacken verarbeitet werden, die Erweichungspunkte über 330°C aufweisen.

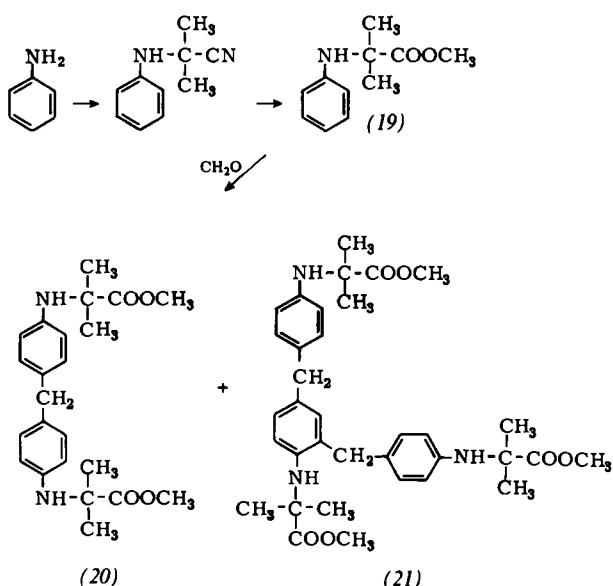
Zu rein aromatisch verknüpften Polyhydantoinen führt die Addition von Diisocyanat an aromatische Bisglycinester. Die Ausgangsverbindungen können nach bekannten Methoden hergestellt werden; aromatische Diamine (16) geben mit Chloressigester in Gegenwart von Basen wie CaCO_3 die Bisglycinester (17). Zu den gleichen Verbindungen gelangt man durch Strecker-Synthese über das Nitril (18) und anschließende Hydrolyse.



Von Bis(aminophenyl)methan abgeleitete Polyglycinester wie (20) lassen sich auch aus Anilin über Anilinoisobuttersäureester (19) durch Formaldehyd-Kondensation erhalten. Die gleichzeitig gebildeten Triglycinester (21) können bei der Herstellung verzweigter oder vernetzter Polyhydantoine von Bedeutung sein.

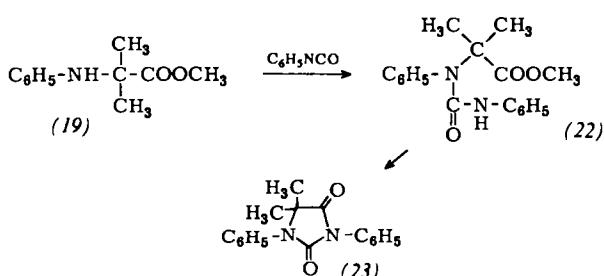
Die Umsetzung zwischen Glycinester und Isocyanat bringt Schwierigkeiten mit sich, denn die Aminogruppe im Glycinester reagiert nur langsam mit dem Isocyanat. Zudem

muß die Cyclisierung der Harnstoff-Zwischenstufe (22) vor beendeter Addition vermieden werden, denn der freiwerdende Alkohol ermöglicht eine Konkurrenzreaktion unter Urethanbildung. Es sind aber beispielsweise für



Lackrohstoffe Molekulargewichte über 15000 und für Folien über 25000 erwünscht. Dies setzt einen 96- bzw. 98-proz. definierten Umsatz zwischen den beiden Komponenten voraus. Diese Probleme wurden durch die Wahl von Katalysator und Reaktionsmedium gelöst.

Zur kinetischen Untersuchung wurde das System Phenylisocyanat/Anilinoisobuttersäureester (19) herangezogen.



Die Resultate zeigen, daß die üblichen Vorstellungen über eine Katalyse von Isocyanatreaktionen versagen (Tabelle 1 und Abb. 1).

Tabelle 1. Umsatz von Phenylisocyanat bei der Reaktion mit Anilinoisobuttersäure-methylester (19) (5 Std., 20 °C, in Dichlormethan) bei Zusatz von 1 Mol-% Katalysator (in 1 N Lösung).

Katalysator	Umsatz (%)	Katalysator	Umsatz (%)
ohne	17		
Eisen(III)-chlorid (sublim.)	15	Phenol	62
Borsäure	16	Ameisensäure	49
Trifluoressigsäure	21	Essigsäure	88
p-Toluolsulfinsäure	39	Propionsäure	87
BF ₃ -Äther	43	Benzoesäure	85

Nur bei Verwendung von Verbindungen „mittlerer Acidität“ (Carbonsäuren, Phenolen) tritt demnach ein größerer katalytischer Effekt ein, der aber nur dann ausreicht, wenn diese wirksamen Verbindungen als Lösungsmittel eingesetzt werden. Aufgrund der Ringschlußtendenz bei Verwendung basischer Stoffe sowie der Nebenreaktionen von NCO-Gruppen in Gegenwart von Carbonsäuren oder Aminen bleiben praktisch nur Phenole als „aktive“ Lösungsmittel übrig. Die Kondensationsreaktionen zu den aromatischen Polyhydantoinen werden demnach bei der Herstellung von Polymeren am besten in Phenol oder Kresol durchgeführt, zumal die Polymeren in diesen Medien gut löslich sind (ansonsten sind sie mit Ausnahme von CH₂Cl₂ und ähnlichen Verbindungen wenig löslich).

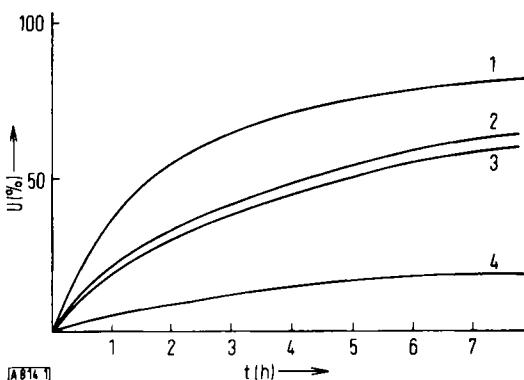
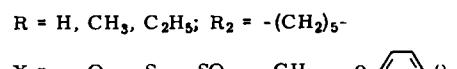
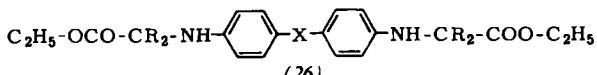
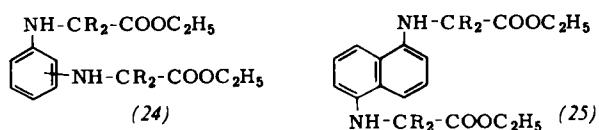


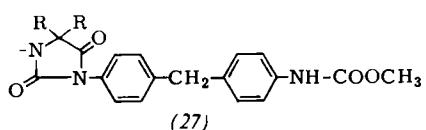
Abb. 1. Umsatz an Phenylisocyanat bei der Reaktion mit Anilinoisobuttersäure-methylester (19) (20 °C, in Dichlormethan) bei Zusatz von 1 Mol-% Katalysator (in 1 N Lösung). Katalysatoren: 1: Essigsäure; 2: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 3: Phenol; 4: ohne.

Unter Berücksichtigung dieser Maßnahmen wurden zahlreiche Polyhydantoin aus Polyglycinestern wie (24), (25) und (26) und Polyisocyanaten hergestellt^[17], wobei auch Heterocyclen ankondensiert werden können^[18].

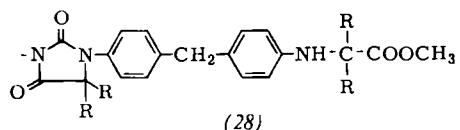


Durch Anwendung der bereits früher beschriebenen Methoden zur Einführung funktioneller Gruppen können unter Einstellung definierter Molekulargewichte Polymere mit funktionellen Endgruppen erhalten werden, z. B. mit Urethangruppen, Estergruppen oder polymerisierbaren Olefingruppen [durch Verwendung bzw. Mitverwendung von überschüssigen oder unterschüssigen Isocyanaten, Isocyanatocarbonestern oder Isocyanatoolefinen; Bei-

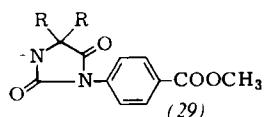
spiele sind (27)–(30)], die anschließend über diese Funktionen, z. B. bei der Applikation, auskondensiert oder vernetzt werden können.



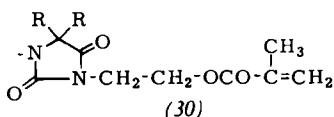
(27)



(28)



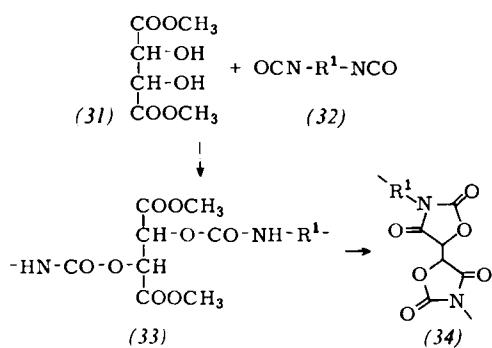
(29)



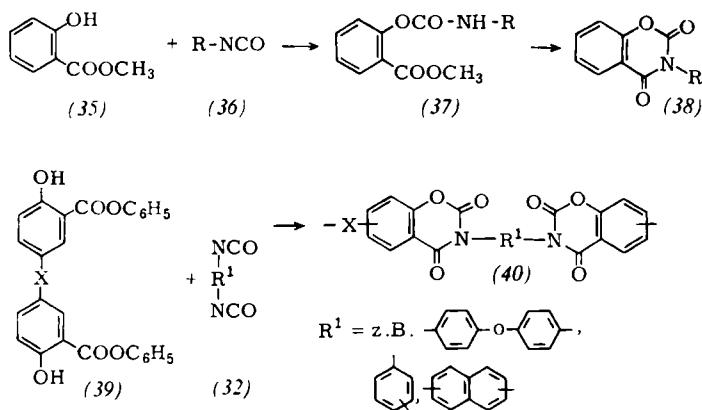
(30)

4. Polyoxazolidindione, Polychinazolindione und Polybenzoxazindione

Anstelle der α -Aminocarbonsäuren können zur Herstellung heterocyclischer Polymerisate auch α -Hydroxycarbonsäureester eingesetzt werden. Die Umsetzung zwischen einem Weinsäureester (31) und einem Diisocyanat (32) kann über die Urethan-Zwischenstufe (33) zum Polyoxazolidindion (34) geführt werden^[19].



Eine ähnliche Reaktionsfolge kann in der Aromatenreihe auf homologe Systeme übertragen und zur Herstellung von Polychinazolindionen^[20] und Polybenzoxazindionen wie (40)^[21] verwendet werden, wobei in diesem Fall die Heterocyclen mit einem aromatischen System

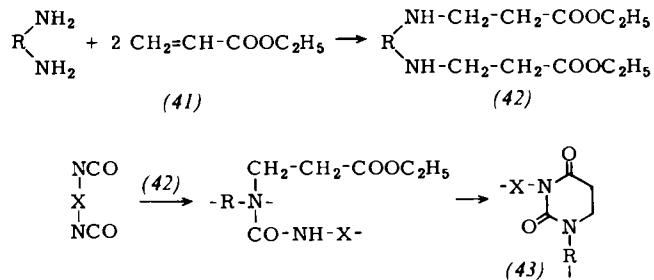


kondensiert sind und die erwartete hohe Wärmebeständigkeit zeigen. Von mehreren Methoden zur Herstellung dieser Substanzklasse bietet sich insbesondere die Umsetzung eines *o*-Hydroxycarbonsäureesters (35) mit einem Isocyanat (36) an, die über die nur in manchen Fällen isolierbare Zwischenstufe des *O*-Arylurethans (37) zum Benzoxazindion (38) führt. Die Übertragung dieser Reaktion auf polyfunktionelle *o*-Hydroxycarbonsäureester, beispielsweise die Phenylester der Methylendisalicylsäure, der 4,4'-Dihydroxy-biphenyl-3,3'-dicarbonsäure oder der 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (im allgemeinen zugänglich über Kolbe-Synthesen aus Phenolen), z. B. (39), und Polyisocyanate wie (32) liefert die Polybenzoxazindione (40). Die Reaktion wird in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid durchgeführt, im allgemeinen mit Aminkatalysatoren. Unter Abspalten von Phenol kann sofort das Polymere (40), beispielsweise durch Ausfällen, isoliert werden.

Das fertige Polymere lässt sich über polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid u. ä. zu Folienmaterial vergießen, dessen Löslichkeit von den Ausgangskomponenten abhängt. Man kann dabei auch Gemische einsetzen.

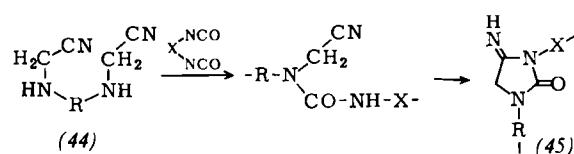
5. Poly-dihydrouracile und Polyiminoimidazolidinone

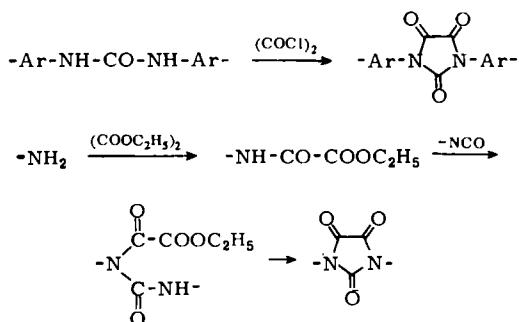
Die Addition von Acrylestern an Polyamine, der eine Addition von Polyisocyanat folgt, liefert Poly-dihydrouracile (43). Die Resultate derartiger Kondensationen wurden ausführlich von Dyer und Hartzler^[22] beschrieben. Diese



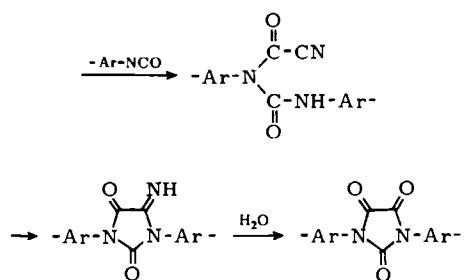
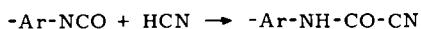
Autoren^[22] befaßten sich auch mit der Synthese von Polyiminoimidazolidinonen durch Reaktion der polyfunktionalen α -Aminonitrile (44) mit Polyisocyanaten.

Von weiterem Interesse sind Polymere, bei denen als Bindeglieder Parabansäurestrukturen verwendet werden (Polytriketoimidazolidine). Ihre Herstellung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung von Polyharnstoffen mit Oxalylchlorid^[27] oder nach einer der Polyhydantoin-Synthese ähnlichen Methode aus Aminen, Oxalsäure-diäthylester und Isocyanat über die Zwischenstufe der Oxamidester^[28].





Ferner können aus Polyisocyanaten mit Blausäure^[29] unter Verwendung dipolarer protonenfreier Lösungsmittel und Cyanid-Ionen als Katalysatoren über „Iminoparabansäure“-Zwischenstufen Polyparabansäuren erhalten werden.



6. Anwendungsmöglichkeiten

6.1. Elektroisolierstoffgebiet

Über die anwendungstechnischen Möglichkeiten der aufgeführten heterocyclischen Systeme soll nur orientierend berichtet werden. So gibt Tabelle 2 Auskunft über Eigenschaften^[21,23], die bei Elektroisolierstoffen erforderlich sind.

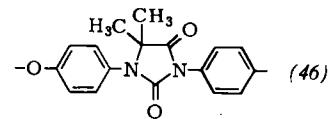
Tabelle 2. Eigenschaften von Elektroisolierstoffen.

Produkt	Erweichungs-temperatur (°C)	Hitzeschock [a] (°C)
Polypyromellit-amid-imid	380–400	300
Polyhydantoin	380–400	280–300
Esterimid (je nach Imidanteil)	285–360	180–260

[a] Beim Hitzeschock wird ein mit dem entsprechenden Kunststoff isolierter Kupferdraht um den eigenen Durchmesser gewickelt (10 aneinanderfolgende Wicklungen). Diese Drahtwendel wird dann 1/2 Std. lang höheren Temperaturen ausgesetzt. Es wird die Temperatur bestimmt, bei der Risse oder Abplatzungen noch nicht beobachtet werden (siehe auch DIN 46453).

Polyhydantoin kann auch als Elektroisolierstoff-Folien eingesetzt werden, wobei die Vorteile in der Verarbeitung über Halogenkohlenwasserstoff-Lösungen (Methylenchlorid) liegen. Der Hydantoinring ist Temperaturbeanspru-

chungen bis 400°C gewachsen; um den Anforderungen an Elektroisolierstoff-Folien zu entsprechen, müssen wärmebeständige und oxidationsstabile Brücken die Hydantoinringe verbinden. Besonders bewährt hat sich hierbei der 4,4'-disubstituierte Diphenyläther-Rest, der zu Bau-



steinen wie (46) führt. Gleicher gilt für Polybenzoxazidine, die aufgrund ihrer Löslichkeit über polare Medien wie Dimethylformamid verarbeitet werden müssen.

Eine Prüfung der Dauerwärmestabilität führt zu Werten zwischen 165–180°C, wobei die Polybenzoxazidine an der oberen Grenze liegen; Polypyromellitimid (Capton H) verträgt 210–250°C. Die dielektrischen und mechanischen Eigenschaften beider Klassen sind bis weit über 200°C praktisch konstant.

Experimentelle Einzelheiten zu den beschriebenen Möglichkeiten sind ausführlich in der zitierten Literatur wiedergegeben.

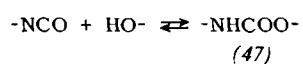
6.2. Wärmebeständige Schaumstoffe

Wie bereits früher ausgeführt, haben auch Schaumstoffe mit hohen Erweichungs- oder Schmelzpunkten steigende Bedeutung, zumal diese Produkte durchweg wenig oder nicht brennbar sind.

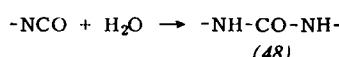
Die Umsetzung von Anhydridgruppierungen und Carbonsäuregruppen mit Isocyanatgruppen (siehe Abschnitt 2) verläuft unter Abspaltung von Kohlendioxid, das unter Umständen auch als Treibmittel für das im Aufbau befindliche Polymere herangezogen werden kann^[24]. So ist es beispielsweise möglich, durch Aufheizen einer Mischung von Trimellitsäureanhydrid und Diphenylmethan-diisocyanat auf etwa 200°C eine leicht exotherme Reaktion zu starten, die zu einem Schaumstoff mit Amid- und Imidgruppierungen führt. Diese Schaumstoffe besitzen eine hohe thermische Beständigkeit und sind praktisch unbrennbar. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren einer Schaumstoff-Herstellung aus Polyisocyanaten besteht zur Zeit noch in der hohen Starttemperatur und der im großen Maßstab schlecht zu steuernden Wärmetönung der Umsetzung.

Für die Praxis günstiger sind die Polyisocyanat-Schaumstoffe, d.h. Schaumstoffe, die im wesentlichen aus über aromatische Strukturen verknüpften Isocyanuratringen bestehen.

Im allgemeinen wird ein harter Polyurethan-Schaumstoff durch Umsetzung eines Isocyanates mit einem Polyalkohol unter Bildung einer Urethangruppierung (47) dargestellt. Die Schaumstruktur wird durch Zusatz niedrig siedender Treibmittel, z.B. Chlorfluormethan oder in Ausnahmefällen auch Wasser, erzeugt, wobei Harnstoffstrukturen



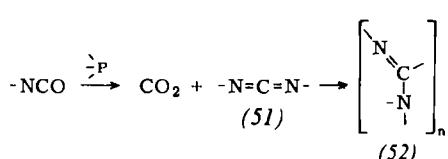
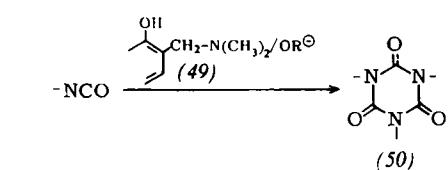
(48) entstehen. Da die zur Urethangruppierung (47) führende Reaktion reversibel ist, wird die Wärmebeständigkeit der erhaltenen Schaumstoffe infolge des Rückzerrfalls in Polyol und Isocyanat (oder dessen Folgeprodukte)



begrenzt. Hinzu kommt, daß die entstehenden niedermolekularen Bruchstücke sowie auch ihre Zerfallsprodukte das Polymere brennbar machen. Hierbei spielt insbesondere die Polyolkomponente eine wesentliche Rolle.

Diese Schwierigkeiten entfallen bei den Isocyanurat-Schaumstoffen, die durch Polymerisation des Isocyanates zu trimeren Strukturen (50) erhalten werden. Die Polymeren sind aufgrund des Fehlens von Wasserstoffbrücken trotz der starken Verzweigung relativ elastisch. Neben dieser Isocyanatbildung erfolgt eine Umwandlung der Isocyanatgruppen in Carbodiimide (51), die mehr oder minder schnell in cyclische und lineare Polymerisationsprodukte (52) übergehen. Die letztergenannte Reaktion trägt zum Treibvorgang bei und ist thermisch nicht reversibel. Bei der thermischen Beanspruchung dieser Schaumstoffe mit Isocyanat- und Carbodiimidgruppen ist demnach kein Zerfall in monomere oder niedermolekulare Bruchstücke möglich. Die Isocyanatbildung ist zwar bei relativ hohen Temperaturen (250–300°C) reversibel, die dabei gebildeten Isocyanate werden jedoch bei diesen Bedingungen offensichtlich unter Eliminierung von Kohlendioxid weiter in die Carbodiimide und ihre Folgeprodukte umgewandelt, so daß die Polymerstruktur erhalten bleibt.

Die Herstellung derartiger Polyisocyanat-Schaumstoffe setzt die Verwendung spezieller Katalysatoren voraus^[25]. Diese sollen die Polymerisation bereits bei Raumtemperatur ohne Inkubationszeit starten und einen möglichst niedrigen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit haben. Zur Schaumbildung dient auch in diesem Fall das Treibmittel (Chlorfluormethane), das möglichst langsam und gleichmäßig verdampfen soll. Es kommen mehrere Katalysatorgruppen in Frage, beispielsweise Alkalimetall-phenolate und -alkoholate oder auch Verbindungen (49) mit einer *o*-Dimethylamino-methylphenolgruppierung. Die Bildung der Carbodiimidgruppen kann in bekannter Weise^[26] durch Phosphorverbindungen katalysiert werden, so daß man es durch Wahl der Katalysatoren in der Hand hat, die beiden Reaktionen [zu (50) oder (52)] nebeneinander ablaufen zu lassen.



Im allgemeinen ist es erforderlich, zur Erzielung hinreichender Elastizität geringe Anteile (5–20 %) an höhermolekularen Polyolen gewissermaßen als „innere Weichmacher“ mit zu verwenden. Diese drücken allerdings die Erweichungspunkte der erhaltenen Polymeren merklich und erhöhen auch ihre Brennbarkeit. Hinsichtlich der Rezepturen spielt das Anwendungsgebiet eine ausschlaggebende Rolle (als Anwendungsmöglichkeiten kommen beispielsweise Isolierstoffe, Bauelemente etc. in Frage). Über die erreichbaren thermischen Beständigkeiten verschiedener Systeme gibt Tabelle 3 Auskunft.

Tabelle 3. Wärmebiegefestigkeit von Polyurethan- und Polyisocyanat-Schaumstoffen (nach DIN 53424).

Produkt	Wärmebiegefestigkeit (°C)
Polyurethan	110
Polyurethan auf Rohrzuckerbasis	110–130
Polyisocyanat-Schaum	
mit 10 % Ricinusöl	190–210
mit 5 % Ricinusöl	220
ohne Zusatz	250

Ein Teil der hier angeführten Untersuchungen wurde in den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer durchgeführt. An diesen Arbeiten waren zahlreiche Kollegen beteiligt, insbesondere die Herren Dr. H. J. Diehr, Dr. W. Dünwald, Dr. R. Fischer, Prof. Dr. K. Ley, Dr. K. H. Mielke, Dr. R. Nast, Dr. E. Reese, Dr. W. Röhm, Dr. F. Seng und Dr. W. Zecher.

Eingegangen am 20. August 1970, ergänzt am 16. April 1971 [A 814]

- [1] A. H. Frazer: High Temperature Resistant Polymers Interscience, New York 1968.
- [2] B. Vollmer, Kunststoffe 56, Heft 10 (1966).
- [3] G. Müller u. R. Merten, Brit. Pat. 1058236 (1963); Brit. Pat. 1041868 (1964); W. Dünwald, K. H. Mielke, G. Müller u. R. Merten, DBP. 1266427 (1963); Brit. Pat. 1045395 (1965); W. Zecher u. R. Merten, Belg. Pat. 719083 (1968); US-Pat. 810787 (1968); alle Farbenfabriken Bayer AG.
- [4] W. Zecher u. R. Merten, Belg. Pat. 719082 (1968), Farbenfabriken Bayer AG.
- [5] G. Greber, Angew. Chem. 81, 335 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 385 (1969).
- [6] W. Zecher u. R. Merten, Belg. Pat. 731419 (1968), Farbenfabriken Bayer AG; W. Zecher u. R. Merten, unveröffentlicht.
- [7] R. Merten, W. Dünwald, K. H. Mielke u. E. Reese, US-Pat. 3397253 (1965); R. Merten u. W. Zecher, Belg. Pat. 700041 (1966); US-Pat. 3448170 (1966); alle Farbenfabriken Bayer AG.
- [8] Y. Imai, IUPAC-Kongreß Tokyo, V 25–28; Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara u. Y. Takase, J. Synth. Org. Chem. Japan 25, 343 (1967); R. H. Sallé, B. J. Sillion u. G. P. de Gaudemaris, J. Polym. Sci., Part A-1, 4, 2903 (1966); Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3378.
- [9] US-Pat. 3369010 (1964), Röhm & Haas.
- [10] A. Oku, M. Okano u. R. Oda, Makromol. Chem. 78, 186 (1964).
- [11] Brit. Pat. 1003801 (1965), DuPont.
- [12] H. L. Wheeler u. C. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc. 45, 383 (1911).
- [13] H.-E. Künnel, G. D. Wolf, F. Bentz, G. Blankenstein u. G. E. Nischk, Makromol. Chem. 130, 103 (1969).
- [14] R. Merten, W. Dünwald, K. H. Mielke u. E. Reese, DBP 1230568 (1966).
- [15] G. D. Wolf, R. Merten, F. Bentz, W. Gießler u. G. Nischk, Belg. Pat. 718034 (1968); G. D. Wolf, R. Merten, F. Bentz, R. Fischer, W. Zecher u. G. Nischk, Belg. Pat. 723772 (1969); alle Farbenfabriken Bayer AG; R. Merten, unveröffentlicht.

- [16] R. Merten, Belg. Pat. 711591-711593 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [17] R. Nast, F. Seng, K. Ley u. H.J. Diehr, DOS 1543616 (1966), Farbenfabriken Bayer AG.
- [18] L. Stoicescu-Crivetz, E. Mantalata u. I. Zugravescu, Rev. Romaine Chim. 15, 129 (1970).
- [19] R.J. Angelo, US-Pat. 3244675 (1966), DuPont; G. Müller u. R. Merten, Holl. Pat. 6705983 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.
- [20] Siehe [1], S. 207 ff.
- [21] L. Bottenbruch, Deut. Farben-Z. 23, Nr. 11 (1969); Angew. Makromol. Chem. 1971, im Druck.
- [22] E. Dyer u. J. Hartzler, J. Polym. Sci., Part A-1, 7, 833 (1969).
- [23] W. Dünwald, K. H. Mielke, E. Reese u. R. Merten, Farbe und Lack 75, 1157 (1969).
- [24] H.E. Frey, DAS 1256418 = Brit. Pat. 1009956 (1961), Standard Oil Comp., W. J. Farrissey, J. S. Rose u. P. S. Careton, Polymer Preprints 9, 1581 (1968).
- [25] H.J. Diehr, R. Merten, H. Piechota u. K. Uhlig, Belg. Pat. 723152; 723153 u. 726333; Ital. Pat. 860862; alle Farbenfabriken Bayer AG; L. Nicholas u. G.T. Gmitter, Cell. Plastics 1, 85 (1965).
- [26] J.H. Saunders u. K.C. Frisch: Polyurethanes, Interscience, New York 1962, Teil 1, S. 97ff.
- [27] J. Schramm, E. Radmann u. G. E. Nischk, unveröffentlicht.
- [28] Holl. Pat. 6905287 (1969) = Belg. Pat. 731064 (1969), Dynamit Nobel AG; J. Reese u. K. Kraft, DOS 1920845 (1970), Reichhold Albert-Chemie AG.
- [29] DOS 2003938 (1970), Esso Research.

Synthetisches Papier

Von Hans Lunk und Karl Stange^(*)

Synthetische Papiere können entweder durch Vliesbildung aus Synthesefasern oder durch Extrusion dünner Folien aus Kunststoff hergestellt werden. Bei geeigneten Ausgangsmaterialien kann man die Eigenschaften der Cellulosepapiere nicht nur erreichen, sondern in mancher Hinsicht sogar übertreffen, so z.B. in der Naßfestigkeit und in der Dimensionsstabilität.

1. Einleitung

Das 2000 Jahre alte Handwerk des Papiermachens hat sich seit Anfang des 19. Jahrhunderts zu einer hochtechnisierten Industrie mit einer weltweiten Jahresproduktion von über 120 Millionen Tonnen entwickelt. Ausschlaggebend für diesen enormen Aufstieg war die Erfindung und Weiterentwicklung von leistungsfähigen Maschinen für die kontinuierliche Herstellung des Papiers. Am Rohstoff hatte sich bisher nichts geändert; genau wie früher verwendet man Cellulosefasern.

In den letzten Jahren hat sich jedoch eine Entwicklung angebahnt, die von dieser Tradition abweicht: die Verwendung von Kunststoffen anstelle von Cellulosefasern. Diese Entwicklung ist nicht ungewöhnlich – andere Naturprodukte wie Textilfasern, Holz und Leder sind heute schon in beachtlichem Umfang durch synthetische Polymere ersetzt worden. Beim Papier hat sich die Anwendung von Kunststoffen verzögert, zum Teil aus technischen Gründen, hauptsächlich aber wegen der relativ niedrigen Rohstoff- und Herstellungskosten des Papiers. Wie weit die Entwicklung der Synthesepapiere nun fortgeschritten ist, soll im folgenden dargestellt werden. Dabei sollen die Methoden der Herstellung, die Eigenschaften und mögliche Anwendungen zur Sprache kommen.

Vor einer Diskussion der Synthesepapiere ist es zweckmäßig, einige Worte über die Herstellung und Struktur des Cellulosepapiers zu sagen. Papier wird heute fast ausschließlich aus Holz hergestellt. Das Rohholz wird dabei entweder durch chemischen Aufschluß oder durch mechanisches Zerreiben (Holzschliff) in einen Faserbrei übergeführt, der auf einem kontinuierlich arbeitenden Sieb abgesaugt und auf einer Reihe von Walzen und Zylindern gepreßt und getrocknet wird. Moderne Langsiebmaschinen haben Arbeitsbreiten bis zu 9 Meter und Geschwindigkeiten von etwa 600–800 Meter/Minute. Das Produkt dieser Anlagen ist eine verfilzte Matte von Cellulosefasern, wie sie in Abb. 1 zu sehen ist. Durch Zusatz von Füllstoffen und Leim in verschiedenen Mengen und gegebenenfalls durch eine Veredelung der Oberfläche mit einer pigmentreichen Streichfarbe entsteht Papier in den bekannten Variationen.

Bei den Synthesepapieren gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Arten. Die erste besitzt eine Faserstruktur wie das Papier, wobei dann Synthesefasern aus Polyamid, Polyester oder Polyolefinen an die Stelle der Cellulosefasern treten. Solche synthetischen Faservliese haben hervorragende Eigenschaften, sind aber wegen der hohen Rohstoffkosten nicht billig. Bei der anderen Art der Synthesepapiere geht man nicht über die Zwischenstufe der Fasern; sie werden vielmehr durch direkte Extrusion von Kunststoffen zu dünnen Folien hergestellt. Diese Produkte unterscheiden sich in ihrer Struktur erheblich von den Cellulosepapieren und von den synthetischen Faservliesen und werfen deshalb ganz andere Probleme auf.

[*] Dr. H. Lunk und Dr. K. Stange
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen