

Two reports on
polyurethane

BAG Target

3413

22/19

— 6

D. GFTO BAYER

F. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
WISSENSCHAFTLICHES LABORATORIUM

LEVERKUSEN
F. G. WERK

den 10. Dez.

1943.

Herrn
Dr. Eckert
I. G. Farbenindustrie A. G.,

Höchst.

Lieber Herr Eckert!

Ich komme gern Ihrem Wunsch nach und übersende
Ihnen meinen auf der letzten T.A.-Sitzung gehaltenen Vortrag über
"Polyurethane II".

Zum besseren Verständnis füge ich auch noch den 1. Teil bei, den ich be-
reits vor 2 Jahren auf der T.A.-Sitzung vorgetragen habe. - Ich wäre Ihnen
sehr dankbar, wenn Sie ~~die~~ Exemplant auch Herrn Dr. Greune zugänglich machen
würden. -

Mit herzlichen Grüßen
Ihr

(Anlage geheim).

ts ays

BAG

3413

UEBERSICHT

1.) Die Polyurethanreaktion und ihr Anwendungsbereich.....	S. 1
2.) Lineare Polyurethane	" 5
3.) Patentlage	" 16
4.) Polyurethanlacke	" 17
5.) Leinölveredlung mit Diisocyanaten	" 23
6.) Pressmassen	" 26
7.) Unlösliche Acetatseide	" 28
8.) Schaummassen	" 29
9.) Bunaverklebungen	" 30
10.) Diisocyanate als Klebemittel	" 32
11.) Animalisiermittel	" 34
12.) Benzin- und waschechte Hydrophobierung	" 35
13.) Herstellung der Ausgangsmaterialien	" 35

Target

22/19

P o l y u r e t h a n e

Hochmolekulare Verbindungen werden bekanntlich nach zwei grundlegenden Verfahren entweder durch Kondensation oder durch Polymerisation hergestellt. -

Die charakteristischsten Merkmale des Kondensationsverfahrens sind :

- 1.) eine große Anzahl kleiner Moleküle mit mindestens je 2 funktionellen Gruppen reagieren unter Austritt eines niedermolekularen Reaktionspartners, wie beispielsweise Wasser, Salzsäure, NaCl, Alkohol u. dgl. miteinander.
 - 2.) zur Erzielung des makromolekularen Zustandes werden vielfach recht robuste Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise hohe Temperaturen, Kondensationsmittel usw. angewandt. Infolgedessen sind die erhaltenen Kunststoffe in den allermeisten Fällen Gemische der verschiedensten Kondensationsstufen. -
 - 3.) Wertvoll und für die Kondensationsreaktion bemerkenswert ist die Möglichkeit, beliebige Kondensationszwischenstufen abfangen und diese gegebenenfalls unter bleibender Verformung bis zur Endstufe, sei es als Pressfertigung, Gießharz oder unschmelzbaren Lacküberzug, ausreagieren lassen zu können. Auch Mischkondensate lassen sich aus den verschiedensten Vorkondensationsprodukten herstellen. -
- Typische Kondensationsprodukte aus der Reihe der 2-dimensionalen linearen Hochpolymeren sind beispielsweise die Thiokole aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$, die Superpolyamide, die man durch Kondensa-

tion aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin mit einem Mol. Gew. von 10-20 000 herstellt; ferner, um nur einige Beispiele aus der Gruppe der wichtigsten 3-dimensionalen, d.h. der völlig vernetzten Kunststoffe, zu nennen, die ausgehärteten Bakelitharze, die Harnstoffformaldehydharze, die Glyptale u.ä.m.-

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

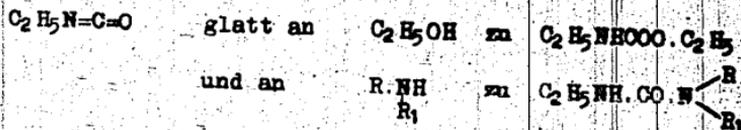
- 1.) die scheinbar glatte Aneinanderlagerung vieler Moleküle (bis zu ca. 5000 im linearen Aufbau) monomerer Verbindungen zu dem hochmolekularen Polymerisat. Dieses besitzt die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das Monomere. Die Polymerisation ist eine außerordentlich empfindliche Reaktion, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Verschiebung eines aktivierten Wasserstoffatoms von Molekül zu Molekül des Monomeren zustande kommt. Sie verläuft im Gegensatz zur Kondensation äußerst milde. Kinetisch gesehen, ist sie eine reine Kettenreaktion.-
- 2.) Typisch für die Polymerisationsreaktion ist ferner die Tatsache, daß man immer nur das Endprodukt einer Polymerisation fassen kann und daß es nicht möglich ist, wie bei der Kondensationsreaktion noch reaktionsfähige Zwischenstufen abzufangen bzw. von Di-, Tri- oder Tetrameren auszugehen und diese weiterhin untereinander oder mit dem Monomeren zu hochpolymeren Verbindungen weiter zu polymerisieren. Im Gegenteil, derartige Zwischenstufen wirken sich in isolierter Form oft sogar als Polymerisationsgifte aus, wie dies beispielsweise bei der Polymerisation des Isobutylens zum Oppanol der Fall ist.-

3.) Ein weiteres wesentliches Merkmal der Polymerisation ist, daß man praktisch nur von reaktionsfähigen Vinylverbindungen oder Dienen ausgehen kann und aus diesen entweder gradkettige oder vernetzte Polymere erhält, die alle durch direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung zustande gekommen sind. Die Mischpolymerisation zweier oder dreier verschiedener polymerisationsfähiger Verbindungen ermöglicht wohl eine weitgehende Variationsmöglichkeit (Igelite, Buna usw.), schließt aber den hochmolekularen Aufbau über Heteroatome praktisch aus. In ganz wenigen Ausnahmefällen sind zwar auch reine Polymerisationsreaktionen über Heteroatome bekannt geworden. Es sei hier auf die Polymerisation stark gespannter Ringsysteme wie z.B. Aethylenoxyd, Aethylenimin und Caprolactam hingewiesen und an die Vulkanisation des Kautschuks erinnert, die man ja auch als Weiterpolymerisation unter Vernetzung zwischen dem linearen Kautschuk- und dem Schwefelmolekül formulieren

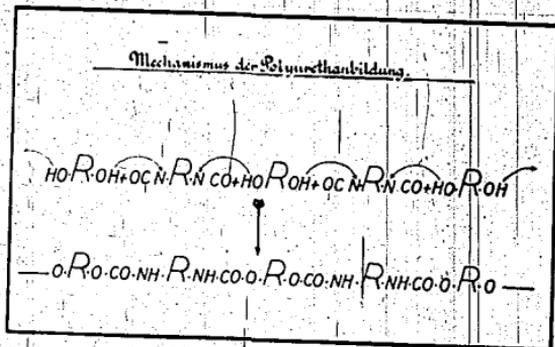
Obgleich nach diesen beiden Grundreaktionen die verwirrende Fülle unserer Kunststoffe hergestellt wird, mangelte es noch an einer universellen Polymerisationsmethode, die gleichzeitig die Möglichkeiten und die Vorzüge der Kondensations- und der klassischen Polymerisationsverfahren in sich vereinigt, die es also ermöglicht, ausgehend von beliebigen bi- und polyfunktionellen niedermolekularen Verbindungen bzw. von Vorkondensaten bzw. Vorpolymerisaten durch reine Additionsreaktionen beliebige Endstufen bzw. Kunststoffe mit gewünschten Eigenschaften zu erzeugen.

Eine solche haben wir nun im Jahre 1937 in dem sogenannten Polyurethan-Polymerisations- oder dem Diisocyanat-Verfahren aufgefunden und seitdem weiter ausgebaut. - (Ann. J. 59 592 v. 11. Nov. 1937).

Die Grundlagen des neuen Verfahrens sind folgende :
Wurtz hat bereits im Jahre 1848 gefunden, daß sich



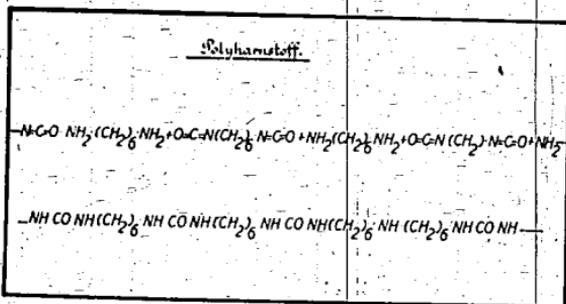
unter Verschiebung des Wasserstoffatoms der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe an das Stickstoffatom der Isocyanatgruppe addiert. A.W. Hoffmann bestätigte diese Beobachtungen in der aromatischen Reihe mit dem Phenylisocyanat im Jahre 1849. Wollte man diese quantitativ und unter starken Wärmetönungen verlaufenden Reaktionen für die Kunststoffchemie nutzbar machen, so mußte man Diisocyanate herstellen und diese an Glykole, Diamine, Polyoxy- oder an Polyaminverbindungen addieren. Sie erkennen bereits an dem einfachsten Reaktionsschema eines Diisocyanats mit einem Glykol, daß hier



eine Reaktion vorliegt, die sich zu der reinen Polymerisationsreaktion weitgehend in Parallele setzen läßt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den üblichen Polymerisationsverfahren besteht aber darin, daß die Molekülverknüpfungen nicht ausschließlich über Kohlenstoffatome, sondern über die Heteroatome Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zustandekommen und bei der ungeheuren Fülle, allein der Polyoxyverbindungen, eine Anwendungsbreite besitzen, wie man sie bisher weder mit dem Kondensations- noch mit dem Polymerisationsverfahren bestreiten konnte.

Nachdem nun die Carotherschen Arbeiten über die Suprapolyamide bekannt geworden waren, bestand innerhalb der I.G. das vordringliche Problem, etwas Gleichartiges oder noch Besseres zu schaffen, das von den Dupont'schen Patenten unabhängig war.

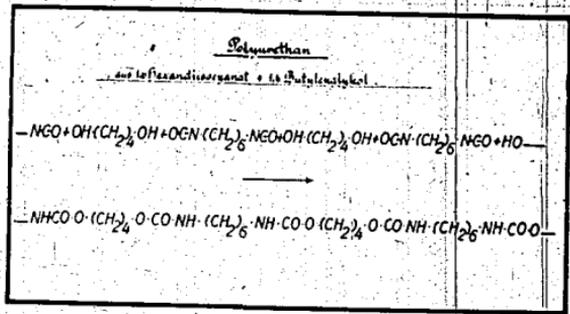
Wir haben uns daher zunächst ausschließlich der Addition von Diisocyanaten an Diamine und an Glykole zugewandt, um auf diese Weise hochmolekulare lineare Polyharnstoffe bzw. Polyurethane herzustellen. Dabei stellte sich nun heraus, daß man unter Verwendung langkettiger aliphatischer Diamine und aliphatischer Diisocyanate



nur unerschmelzbare und stark hydrophile Polymere erhält, die im Schmelzspinnprozess nicht verarbeitet werden können und demnach auch für die Kunststoffchemie praktisch ausscheiden. Ein auf diese Weise hergestellter basischer Polyharnstoff findet jedoch als Animalisierungsmittel für Kupferkunstseide technische Verwendung.

Dagegen erwiesen sich die linearen Polyurethane als recht vielseitig verwendbare Kunststoffe, mit zum Teil noch wertvolleren Eigenschaften, als sie die Superpolyamide besitzen.

Aus der großen Zahl der hergestellten linearen Polyurethane möchte ich nur einige charakteristische anführen. Technisch am leichtesten zugänglich ist das Polyurethan aus 1.6-Hexandiisocyanat + 1.4-Butylenglykol :



A.G. Target
 3413 22/19

Es erwies sich für die Herstellung von Seide, Kunststoffen und vor allem von Borsten besonders geeignet. Technisch wird es dargestellt durch Addition von 1 Mol reinstem 1.6-Hexamethylendiisocyanat an 1 Mol 1.4-Butylenglykol in Monochlorbenzol-Lösung, wobei die Addition bezw. die Polymerisation unter starker Wärmetönung (52 Kal. pro Mol oder 208 Kal/kg Polyurethan) verläuft. Nach etwa 1-stündiger Reaktionsdauer scheidet sich das Polyurethan als feines, sandiges Pulver in praktisch quantitativer Ausbeute ab. Je nach der Reaktionstemperatur und Verweilen im gelösten Zustand, die man durch Zugabe von Dichlorbenzol usw. einstellen kann bezw. durch Kettenabbruch mit monofunktionellen Verbindungen, hat man es in der Hand, Polyurethane der verschiedensten Polymerisationsgrade zu synthetisieren.

Die Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale eines solchen Polyurethans, das als Igamid U für Kunststoffe mit einem K-Wert von 60-70 und als Perlon U mit einem K-Wert von 55-60 in Form von Seide und Borsten in den Handel kommt, gegenüber Nylon und Perluran-Material sind folgende :

Infolge seiner Darstellung, der Polymerisation im Lösungsmittel und Ausfällen nach Erreichung eines bestimmten Polymerisationsgrades ist das Igamid U polymer einheitlicher als die durch Kondensation erhaltenen Superpolyamide. Dies kommt beispielsweise durch die nahebeieinanderliegenden Erweichungs- und Schmelzpunkte zum Ausdruck.

Von allen z.Zt. technisch wichtigen verspinnbaren und linearen Superpolymeren besitzt Perlon U den niedrigsten

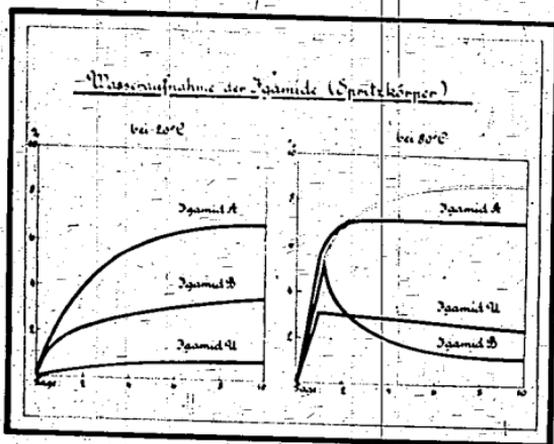
Schmelzpunkt, etwa wie Acetatseide, was für eine Reihe von textilen Verwendungszwecken unerwünscht ist.-

<u>Physikalische Eigenschaften der Igamide.</u>			
	Igamid U	Igamid A	Igamid B
Spez. Gewicht	1,21	1,14	1,15
Schmelzpunkt	ca. 183°	255°	210°
<i>Spitzkörper</i>			
Brinell-Härte $(\frac{kg}{mm^2})$	750	1000	600
Vicat-Grad	170-180°	220-225°	160-180°
Schlagbiegefestigkeit $(\frac{cm \cdot kg}{cm^2})$	ca. 100	über 100	—
<i>Plattenkörper</i>			
<i>nicht orientierte Platten</i>			
Zerreissfestigkeit $(\frac{kg}{cm^2})$	620	□ mit Kunstfaser	380
Kältebeständigkeit	+ 8°		+ 13°
<i>orientierte Platten</i>			
Zerreissfestigkeit $(\frac{kg}{cm^2})$	längs 1873 quer 1100	□ mit Kunstfaser	1050 860
Zerreißdehnung (%)	längs 60 quer 81		73 30
Kältebeständigkeit	-30		-30

Die Festigkeiten der aus den Polyurethanen hergestellten Seiden und Borsten sind praktisch gleich denen der Superpolyamide. Im Laboratorium wurden mit Perlon U Spitzenfestigkeitswerte bis zu 7,5 g/den. erhalten (Naturseide 3.5 g/den). Es gelingt also auch hier, Fäden zu erzeugen, die die Festigkeit von bester Naturseide um über 100% übertreffen.-

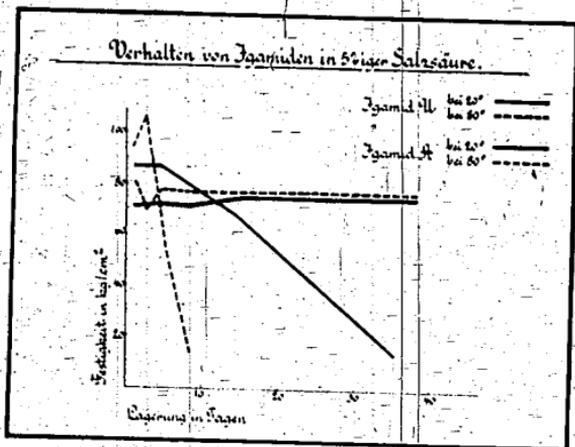
Besonders charakteristisch für Igamid U und alle übrigen

Polyurethane ist ihr geringes Wasseraufnahmevermögen.



Mit steigender CH_2 -Gliederzahl in der Polyurethankette vermindert sich zwar das Wasseraufnahmevermögen noch beträchtlich, gleichzeitig sinken aber, da das Molekül immer paraffinähnlicher wird, sowohl Festigkeiten als auch die Schmelzpunkte stark ab.

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



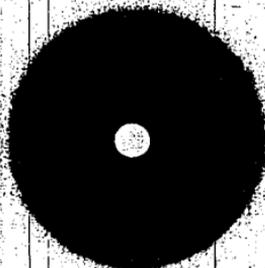
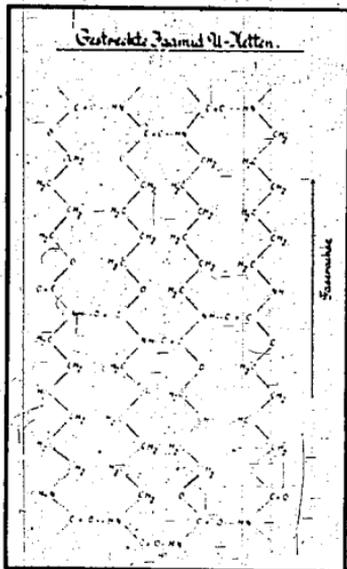
Diese speziellen Eigenschaften in Verbindung mit den übrigen guten Eigenschaften der Superpolyamide machen das Igamid U auch im Kunststoffsektor zu einem wertvollen, hochschmelzenden Thermoplasten. Die daraus hergestellten Spritzlinge sind gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit unempfindlich und vor allem maßhaltig. All diese Eigenschaften werden dem Igamid U bzw. Perlon U im technischen Sektor eine Reihe von Spezialanwendungsgebieten, wie z.B. in der Herstellung koch- und säurefester Filtertücher, Säure- und löstbeständiger Anzüge, Treibriemen, Taue, Kabelisolierungen usw. erschließen. Auf dem Textilgebiet wird sich beispielsweise das geringe Wasseraufnahmevermögen der Polyurethane für manche Verwendungszwecke, wie z.B. für Unterwäsche nachteilig und für die Herstellung von hydrophoben Damenstrümpfen vorteilhaft auswirken.-

Perlon U stellt infolge seiner Härte, seiner metallähnlichen Elastizität und seiner Unempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit im Temperaturbereich bis zu $\sim 80^{\circ}$ ein wertvolles Material zur Herstellung von Borsten und Rosshaar-edar.- Auch in seinem färberischen Verhalten unterscheidet sich Perlon U von den Superpolyamiden; da es keinerlei basische Gruppen enthält, ist es auch nicht wie diese mit sauren Farbstoffen, sondern nur noch mit Acetatseide- bzw. Suspensionsfarbstoffen anfärbbar. Infolge des Fehlens basischer Gruppen ist Igamid U auch in der Schmelze gegen Luftsauerstoff ganz erheblich unempfindlicher als die Superpolyamide, sodass eine Bräunung des Materials beim Aufschmelzen, Verspritzen und Verspinnen auch bei unvollständigem Luftausschluß nicht eintritt.-

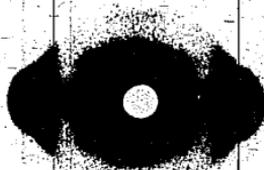
In seinen übrigen physikalischen Phänomenen und seiner Weiterverarbeitung, wie z.B. in seiner Verstreckbarkeit auf über 200% seiner ursprünglichen Länge unter Orientierung der Molekülketten, seiner bleibenden Verformung unter Einwirkung von kochendem Wasser unter gleichzeitiger starker Spannung (board setting) ähnelt es weitestgehend den Superpolyamiden.-

Röntgendiagramme von

IGAMID U



a) im unorientierten Zustand

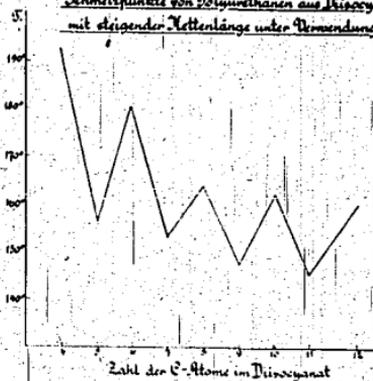


Schmelzpunkte einiger Polyurethane.

C-Gliederzahl im Diisocyanat / Glykol		S.P.
4	4	193°
4	6	180°
4	10	171°
6	3	167°
6	5	153°
6	9	147°
12	12	128°

BAG 3413 22/19

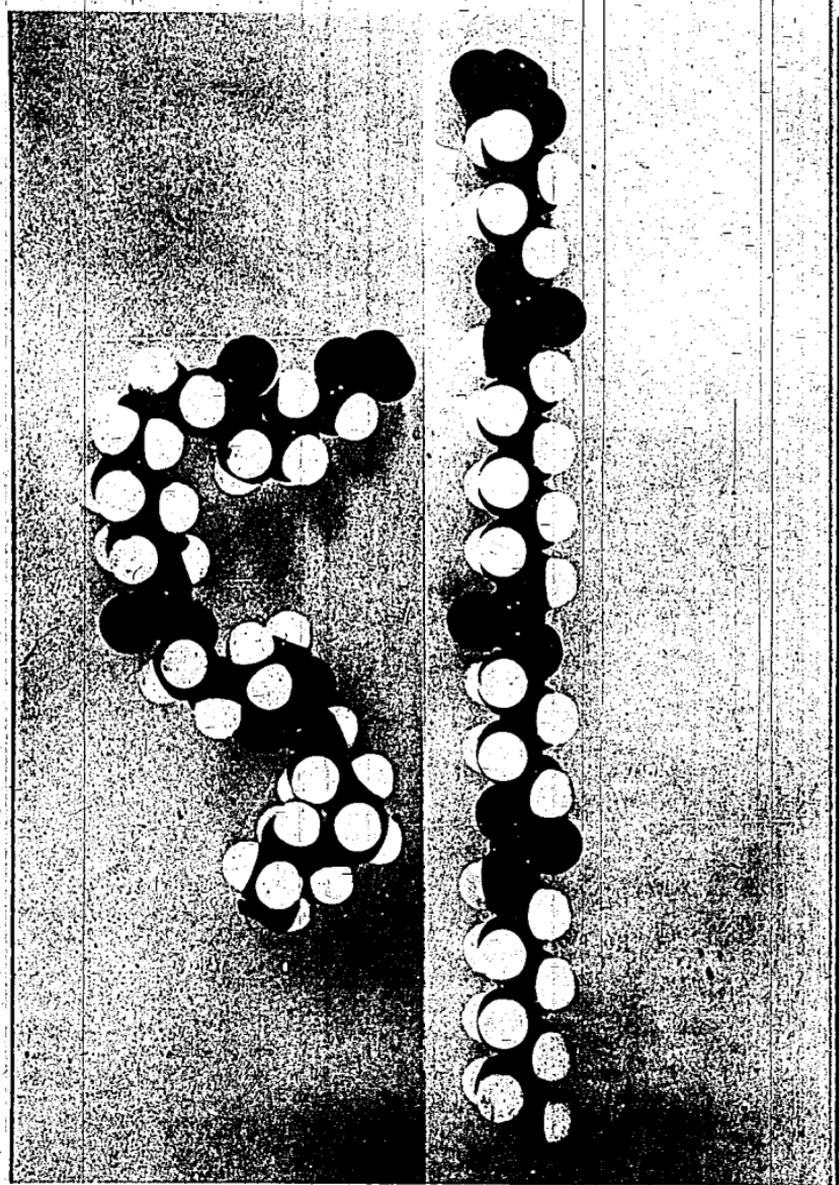
Schmelzpunkte von Polyurethanen aus Diisocyanaten
mit steigender Kettenlänge unter Verwendung von Butandiol



Polyurethan-Ketten

a) Unorientierte Kugelform

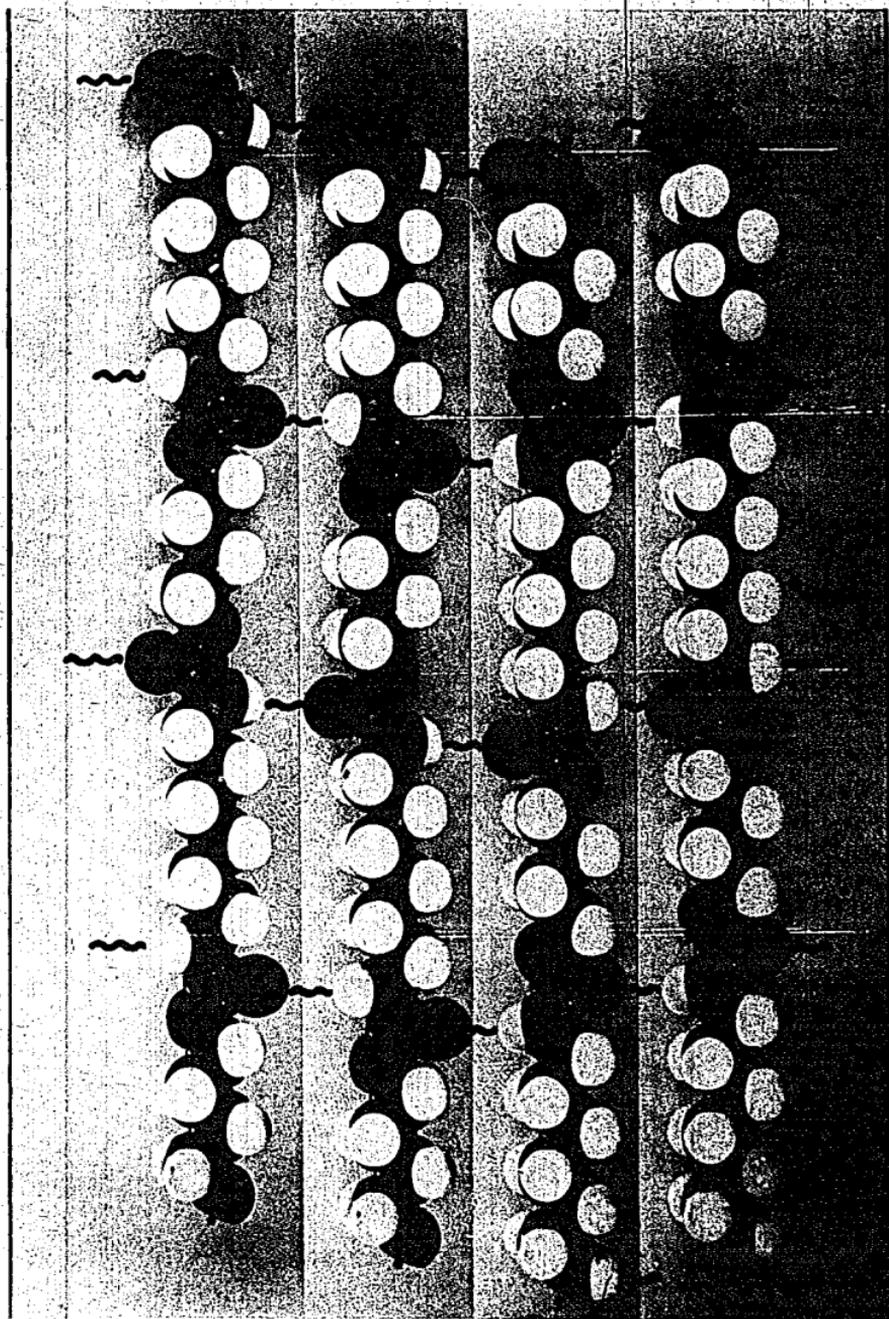
b) Maximal gestreckte Form



Polyurethan-Ketten

in idealer Orientierung

(Stuart'sche Atommodelle)



Das verspinnbare Polyurethanmolekül besitzt eine etwa 25 mal so große Kettenlänge als obiger Ausschnitt

Ausser diesem Igamid U bzw. Perlon U werden noch folgende Typen technische Bedeutung erlangen:

Das Polyurethan aus dem 1.4-Butan-diisocyanat + 1.4-Butylenglykol. Es besitzt praktisch die gleichen Eigenschaften wie Igamid U, schmilzt jedoch um 12° höher (F.P. 194°). Wahrscheinlich wird es auch billiger als Igamid U entstehen und uns durch die Total-synthese des 1.4-Diaminbutans aus Acetylen und Blausäure unabhängig von der Phenol- bzw. Benzolbasis machen.

Von diesen einheitlichen Polyurethanen, die in ihren niederen Gliedern in allen Lösungsmitteln in der Kälte völlig unlöslich und nur in einem Phenol-Wassergemisch (90:10) löslich sind, unterscheiden sich die Mischpolyurethane, die unter Verwendung eines Gemisches der Glykol- oder der Diisocyanat-Komponenten hergestellt werden, durch ihre gute Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen, sogar schon in der Kälte, einen niedrigeren Schmelzpunkt, ein größeres thermoplastisches Bereich, größere Weichheit und bessere Verträglichkeit mit Weichmachern.

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

Ein Igamid U, in dem nur 10 Mol % des Butylenglykols durch Methyl-1.6-hexandiol ersetzt sind, ist erheblich thermoplastischer und infolgedessen auch leichter verspritzbar als das einheitliche Material. Wichtig ist ferner, daß man es ohne Lösungsmittel einfach durch Zusammenschmelzen der Komponenten herstellen kann.

Es hat sich im großen und ganzen als praktisch gleich herausgestellt, welche Glykole man in Verbindung mit dem billigen 1.4-Butylenglykol mischpolymerisiert. Als Lederaustauschstoff ist Igamid U, ein Mischpolyurethan, zur Fabrikation vorgesehen, das durch

Zusammenschmelzen von 1 Mol 1.6-Hexandiisocyanat + 1/2 Mol 1.4-Butylenglykol + 1/2 Mol Methylhexandiol erhalten wird. Ein Mischpolymerisat mit ganz ähnlichen Eigenschaften ist beispielsweise aus 1/2 Mol 1.4- + 1/2 Mol 1.6-Diisocyanat und 0,8 Mol 1.4-Butylenglykol + 0,2 Mol Methylhexandiol aufgebaut. -

Igamid UL ist ein sehr weiches, in Chloroform-Alkohol-Gemischen leicht lösliches Material. In vielen seiner Eigenschaften ist es dem Blank-Leder erheblich überlegen.

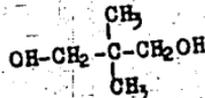
Physikalische Eigenschaften von Igamiden
für Lederaustauschstoffe.

	Igamid 412 65-Butylenglykol	Igamid 612 65-Butylenglykol	Blankleder
Reißfestigkeit kg/cm ²	längs 470	338	250
	quer 200	180	-
Reißdehnung %	längs 283	191	-
	quer 318	260	-
Reißdehnstärke bei 100% Reißfest.	2,80	2,90	-
Bruchdehnzahl Reißdehnstärke	320 000	150 000	unvergleichbar 20 000
Abriebverlust	0,28	0,7	1
Stichwundfestigkeit kg/cm ²	längs 11,0	8,1	10
	quer 13,0	13,4	5
Verhalten in kochendem Wasser	beständig	unbeständig	-
Verhalten in trockener Atmosphäre	beständig	bricht leicht	-

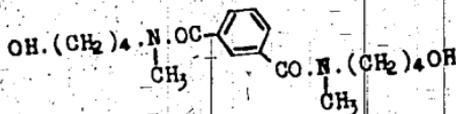
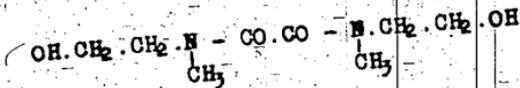
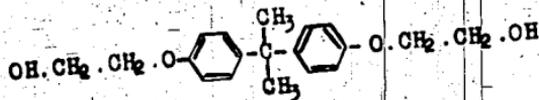
Vor den übrigen Igamid-Marken, die als Lederaustauschstoffe in Frage kommen, besitzt es eine etwas höhere L-Festigkeit und vor allem den Vorzug, praktisch unempfindlich gegen Wasser zu sein,

also nicht mehr die Neigung zum Brechen bei extremer Trockenheit bzw. beim Erhitzen in Wasser zu zeigen.

Aufgrund seiner elastischen Eigenschaften ist das Polyurethan aus 1 Mol 1.6-Diisocyanat + 1/2 Mol 1.4-Butylenglykol + 1/2 Mol



besonders zum Imprägnieren und Cachieren von Geweben geeignet. Andere interessante Polyurethan-Typen, die sich noch in Durchprüfung befinden, werden zum Teil hergestellt aus den billiger einstehenden aromatischen Diisocyanaten + aliphatischen Glykolen oder aus aromatischen Glykolen mit Heteroatomen, wie z. B.



oder aus aliphatischen linearen Polyestern mit freien Hydroxylgruppen usw.. Sie werden als Elektroisierfolien, kochfeste Wursthäute, Trägermaterialien für fotografische Filme und für

militärische Zwecke usw. praktische Anwendung finden. -

Im Rahmen dieses zusammenfassenden Vortrages kann ich leider nicht auf die zahlreichen speziellen Verarbeitungs-Verfahren und Anwendungsgebiete für die Polyurethane eingehen. Nebenbei sei nur erwähnt, daß eine ganze Reihe schwieriger und neuer Probleme bei der Herstellung und Verarbeitung der Polyurethane auftauchen, wie beispielsweise die Herstellung von Polyurethanen mit bestimmten K-Werten, die Stabilisierung des Materials in der Schmelze gegen Weiterpolymerisation und auch Abbau u.a.m. Es mußten neue Charakterisierungsmethoden, neue Weichmacher, Stabilisierungsmittel usw. geschaffen werden. -

In der Herstellung der Polyurethane und in ihrer Verwendung auf dem Folien- und Kunststoffgebiet sind wir von den Dupont'schen Polyamid-Schutzrechten völlig unabhängig. In ihrer Verarbeitung auf Seide und Borsten ist es uns in Zusammenarbeit mit Dormagen und Wolfen gelungen, Patent-unabhängige Verarbeitungs-Verfahren aufzufinden. -

Die Patentlage in USA ist allerdings noch ungeklärt. Dupont hat nämlich, nachdem wir ihm von unseren Arbeiten bereits in einem sehr frühen Stadium Mitteilung gemacht haben, in USA die Polyurethane ebenfalls zum Patent angemeldet. -

Igamid U wird praktisch nicht teurer als die Superpolyamide eintreten. Dadurch spart die I.G. Künftighin ganz wesentliche Lizenz-Beträge ein. Außerdem werden wir mit den neuen

Materialien auch von den territorialen Bindungen des Polyamid-Vertrages frei werden. -

Die linear aufgebauten Polyurethane sind praktisch alle Thermoplaste, also in der Hitze oder mit Lösungsmitteln bzw. Weichmachungsmitteln verform- und verarbeitbar. Lässt man jedoch Diisocyanate auf Verbindungen mit mehr als 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie z.B. auf Glycerin, Acetylcellulose, Polyester mit freien Hydroxylgruppen, Polyvinylalkohol usw., einwirken, so entstehen 3-dimensionale Makromoleküle, die sowohl in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich als auch unschmelzbar sind. Als solche sind sie für die Kunststoffchemie nur sehr beschränkt verwertbar (Gießharze und nur mit spanabhebenden Werkzeugen bearbeitbar). Will man daher diese, bei der großen Fülle der bekannten Polyoxyverbindungen herstellbaren Kunststoffe praktisch verwerten, so muss man ihre Addition an Diisocyanate während des Fertigungsprozesses vornehmen. Man muss also für die wichtigsten Anwendungsgebiete im Lack- und Kunststoffsektor die beiden Komponenten entweder auf dem zu überziehenden Gegenstand oder unter bleibender Verformung unter Druck, ähnlich den Formaldehydpressmassen, ausreagieren lassen. (Ann.J. 66 687).-

Ein Isocyanatlack wird z.B. durch Lösen eines Polyalkohols und eines Diisocyanates etwa im Verhältnis 4:3 der OH- und Isocyanatgruppen in einem hydroxylgruppenfreien Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz von Pigmentstoffen hergestellt. Eine

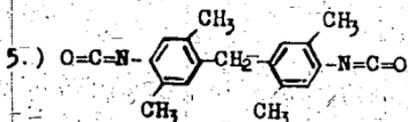
derartige Lacklösung wird dann aufgespritzt und durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 160° eingebrannt. Dabei entsteht ein völlig unlöslicher und unschmelzbarer Lacküberzug, dessen Elastizität und Härte man je nach der Verwendung von überwiegend aliphatischen oder aromatischen Komponenten beliebig einstellen kann.

Selbstverständliche Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist natürlich, daß die Reaktionskomponenten bei gewöhnlicher Temperatur nicht schon vorzeitig miteinander reagieren, da sonst die Lacklösungen verquallen. Diese Forderung wird von einigen Diisocyanaten befriedigend erfüllt. Die frisch hergestellten Lösungen sind je nach den Bedingungen und den Ausgangsmaterialien viele Stunden, oft sogar Tage lang, haltbar.-

Es wurde nun weiterhin gefunden, besonders bei Anwendung von organischen Cellulosederivaten, daß die Haltbarkeit durch gewisse "Stabilisatoren" erhöht werden kann. Solche sind z.B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe und gewisse sauer reagierende Verbindungen, wie Thioharastoff und seine Derivate (Anm. J. 67 162).-

Von den technisch zugänglichen Diisocyanaten kommen folgende für eine praktische Verwendung in Frage, die nach ihrer Reaktionsfähigkeit angeordnet sind:

- 1.) 1-Chlorphenylen-2,4-diisocyanat (reaktionsfähigstes Diisocyanat)
- 2.) m-Toluylendiisocyanat
- 3.) 1.6-Hexandiisocyanat
- 4.) Diisocyanat aus Dianisidin
F.P. 126° (+ 1/2 Mol Krist.-Chlorbenzol)

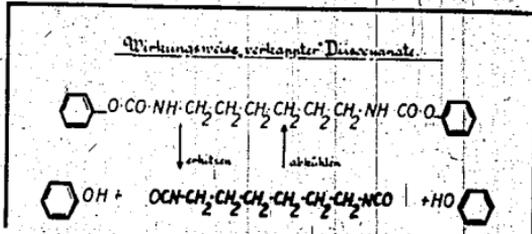


F.P. 129°

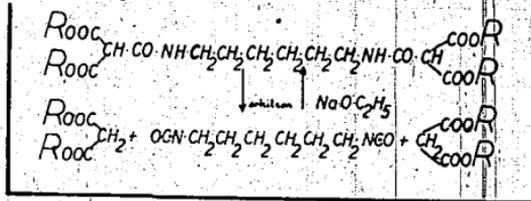
(langsamst reagierendes Diisocyanat)

Die Frage der Haltbarkeit von Lackansätzen nach dem neuen Verfahren kann auch von einer grundsätzlich anderen Seite angefaßt werden. Man kann nämlich statt der Diisocyanate auch Verbindungen verwenden, die in der Hitze wie Diisocyanate reagieren, d.h. unter Bildung von Diisocyanaten aufgespalten werden. Es sind das beispielsweise die den Diisocyanaten entsprechenden Bisphenylurethane, die man entweder aus einem Diisocyanat

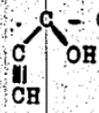
und Phenol oder aus Chlorameisensäurephenylester und einem Diamin gewirkt kann.



Auch eine andere Körperklasse ist für den gleichen Zweck verwendbar. Es sind dies die Addukte aus Diisocyanaten und Malonester bzw. Acetessigester z. B.



die ebenfalls mit Erhitzen zurückspalten. Andere geeignete, leicht spaltbare Addukte lassen sich aus Diisocyanaten + Phenylmethylpyrazolon, Diphenylamin oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH})$ herstellen.



Weiterhin ist auch aus Hexan-1.6-diisocyanat + 1 Mol Ammoniak ein spaltbares Addukt herstellbar. -

Diese "verkappten Diisocyanate" besitzen den großen Vorteil, daß ihre Lackansätze unbegrenzt haltbar sind. Ja, man kann sogar hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel mitverwenden, da diese meist vorher verdampfen, ehe die Rückspaltung zum Diisocyanat eintritt. Dagegen tauscht man den Nachteil einer höheren Einbrenntemperatur ein und die oft weniger angenehme Tatsache, daß unerwünschte Spaltstücke auftreten. Es zeigte sich aber bei größeren Versuchen, dass z.B. das auftretende Phenol bzw. der entstehende Malonester und seine Zersetzungsprodukte beim Einbrennen mitverdampfen und nicht weiter stören. Mit diesen Mitteln kann man allerdings die Vernetzung besser bis zu einem bestimmten Grad treiben als mit freien Diisocyanaten, da keineswegs die völlig vernetzten Polyurethane immer das Optimum darstellen. -

Aus der riesigen Fülle der billig herstellbaren Polyoxyverbindungen haben sich folgende besonders bewährt:

- 1.) Ein verseiftes Mischpolymerisat aus 80% Vinylchlorid + 20% Vinylacetat.
- 2.) Ein durch Vakuumveresterung hergestellter hydroxylgruppenhaltiger Polyester aus ca. 3 Mol Adipinsäure bzw. Thiodipropionsäure, Phtalsäure usw. und 4 Mol Trimethylolpropan, 1.2.4-Trioxybutan usw.. Durch Mischen der Säurekomponenten hat man es in der Hand, die Elastizität in weiten Grenzen variieren zu können.
- 3.) Die Liphene,
- 4.) Benzylcellulose,
- 5.) Kondensationsprodukte aus den Esterglykolen gemäß 2 + sauerstoffreiche Xyloformaldehydharze. -

Zusammenfassend besitzen die neuen Lacküberzüge aufgrund eingehender Prüfungen der Lackabteilungen von Le und Lu folgende Vorzüge :

- 1.) gegenüber den Alkydallacken lassen sie sich bei erheblich niederen Temperaturen z.T. sogar schon bei Zimmertemperatur "einbrennen" und kommen daher auch für eine bisher in dieser Qualität nicht ausführbare Lackierung von Papier, Textilmaterialien, Leder, Holz, Gummiwaren, Kunststoffen usw. in Frage.-
- 2.) Sie besitzen eine Variationsbreite in den Eigenschaften, wie sie durch andere Lacke oft nicht zu erzielen ist.-
- 3.) Sie zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Haftfestigkeit auf der Unterlage und durch einen sehr hohen Glanz aus und sind in den meisten Fällen sehr kältebeständig. Wasserfestigkeit und Pigmentbindevermögen, Wetterbeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit sind hervorragend.-
- 4.) Da die Diisocyanatgruppen mit allen beweglichen Wasserstoffatomen, die ja die elektrische Leitfähigkeit bedingen, reagieren, weisen die Diisocyanatlacke einen hohen elektrischen Widerstand (spez. Widerstand 10^{13} - 10^{16} Ohm x cm) und auch eine bemerkenswert gute Kriechstromfestigkeit auf, was für die Herstellung von Kabelacken von besonderer Bedeutung ist.-

Nachteilig für das neue Lackierungsverfahren sind :

- 1.) die geringe Haltbarkeit der fertigen Lacklösungen. Sie müssen an einem Tag verarbeitet werden.-
- 2.) Die Verwendung von hydroxylgruppenfreien Lösungsmitteln und der völlige Ausschluß von Wasser.

3.) Der bisweilen stechende Geruch der niedermolekularen Diisocyanate -

Das gute Haftvermögen, die hohe Elastizität und die Kochbeständigkeit einige Isocyanatlacke lassen sie besonders als Ueberzüge auf Tiefziehblechen für Konservendosen geeignet erscheinen. Da die Vernetzung ohne Abspaltung von Reaktionspartnern verläuft, besitzen die Lacküberzüge ausserdem eine hohe Gasdichtigkeit. Bemerkenswert für die Diisocyanatlacke ist weiterhin ihre gute Lostbeständigkeit, die die des Oppanols sogar noch erheblich übertrifft. Ein damit imprägniertes Papier (1 m^2 wiegt 66 g) mit einer Lackeinlagerung von nur 14 g/m^2 besitzt einen L-Wert von 13 St. (!) nach MR 30 und von 4 St. nach MR 50. Die Erprobung dieser L-festen Papiere und Gewebe wird z. Zt. in grösserem Umfange durchgeführt.

Unsere Feststellung, daß die Einführung von Urethangruppen den Stoffen eine hohe Wasserfestigkeit verleiht und daß ausserdem die Molekülverknüpfung mittels Diisocyanaten ein äußerst mildes Aufbauprinzip darstellt, war für uns die Veranlassung, unter diesen Gesichtspunkten das so wichtige und schon so oft bearbeitete Problem der Leinölveredlung in Angriff zu nehmen.

Wir haben einfach Leinöl mit der berechneten Menge Glycerin oder Trimethyloläthan zu dem Diglycerid umgeestert und dieses durch Zugabe von $1/2$ Mol Chlorphenylendiisocyanat zu einem Molekül vereinigt, das nun 4 trocknende Fettsäurereste enthält.

Formel

Typ	Verfahren	Herstellung Menge	Stoffzahl
Urethanleinol	3.5 (neu)	35	64
Leinol	2.4 (alt)	35	50
Leinölsäure	2.4 (alt)	11	3
Leinölsäure	6 (neu)	4	8
Alkydharz	5.4 (alt)	75	52

Sobald wieder in größeren Mengen Leinol zur Verfügung steht, wird Uerdingen die Fabrikation des Urethan-Leinöles in großen Maßstabe aufnehmen, dessen Gestehpreis etwa gleich dem von Alkydal L extra ist. -

Mit diesen Diisocyanatleinölen ergeben sich noch eine Reihe weiterer interessanter Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete des Rostschutzes, der Herstellung von Oelseide, Elektroisolierlacken, Spachtelmassen usw., ja es gelingt sogar in gleicher Weise schlecht trocknende Öle wie Tran, Sardinenöl in rasch- und durchtrocknende umzuwandeln. (Anm. J. 67 805 u. J. 68 374). -

Für die Herstellung neuartiger Pressmassen mischt man das Diisocyanat mit der Polyoxyverbindung etwa im molaren Verhältnis der reaktionsfähigen Gruppen, gibt ausserdem noch größere Mengen Füllstoff, wie z.B. Holzmehl usw., zu und lässt die Addition der beiden Komponenten unter Druck und Hitze, ähnlich den Fertigungen aus Bakelit- und Harnstoffpressmassen, vor sich gehen. Unbequem ist auch hier die begrenzte Haltbarkeit der Diisocyanat-

Polyalkohol-Gemische. Bei unvorsichtigem Arbeiten reagieren diese schon auf der Walze beim Vermischen miteinander. Man ist daher praktisch nur auf die Verwendung der langsam reagierenden und hochschmelzenden Diisocyanate aus Dianisidin und aus Di-p-xylylidinmethan angewiesen, mit denen man recht beachtliche Resultate in Verbindung mit z.B. einem hydroxylgruppenreichen Polyester aus Adipinsäure und Trimethyloläthan, ähnlich wie er bei den Lackansätzen Verwendung findet, erhält. Bei Presstemperaturen von ca. 140° - 160° und einer Pressdauer von 5-10 Min. erhält man daraus Presslinge, die bei höherer Temperatur zwar noch etwas thermoplastischer als ausgehärtete Phenoplaste, dafür aber diesen in wesentlichen Eigenschaften überlegen sind. Ihre Hauptvorzüge sind:

- 1.) Eine sehr hohe Alkalibeständigkeit,
- 2.) hoher elektrischer Widerstand von ca. 3-5 Mill. Megohm gegenüber 20 000 Megohm bei Bakelit,
- 3.) hohe Kriechstromfestigkeit, auch im feuchten Zustand,
- 4.) wesentlich leichtere Fließbarkeit als die Bakelitmassen, was nach Angabe von Troisdorf die Fertigung von Presslingen bis zum 3fachen Gewicht der bis jetzt herstellbaren Phenol-

Formaldehyd-Presskörper gestatten wird.

Zusammensetzung aus Teil Phenol + Formaldehyd (molek. Verhältnis = 1 Teil Formaldehyd)	Schichtge- halt in g/cm ³	Schichtge- halt in g/cm ³	Dichte		Molare masse
			in g/cm ³	in g/cm ³	
1 Teil Phenol 41 - Formaldehyd propan	10	2,5	1,17	1,00	150
2 Teil Phenol 41 - Formaldehyd propan	15	3,8	1,67	1,51	150
	15,5	3,1	1,15	1,17	150
3 Teil Phenol 41 - Formaldehyd propan	18,5	1,87	1,80	1,50	150
4 Teil Phenol 41 - Formaldehyd propan	16,3	1,70	1,60	1,60	150
5 Teil Phenol 41 - Formaldehyd propan	15,1	1,10	1,80	1,50	150
Phenol 41,5 Formaldehyd 58,5	0	7,0	1,50	-	150
Phenol 41,5 Formaldehyd 58,5	15	6,0	1,50	-	150

5.) Die wichtigste Eigenschaft der neuen Materialien aber ist ihre hohe Elastizität, die sich in der erhöhten Schlagbiegefestigkeit äußert. Damit dürfte das wichtige Problem der Schaffung des sogenannten "elastischen Bakelits" gelöst sein. Ähnlich wie auf dem Lackgebiet hat man auch hier die Möglichkeit, durch Verwendung vorwiegend aliphatischer Komponenten weiche und hochelastische Materialien und unter Heranziehung von vorwiegend aromatischen Ausgangsmaterialien härtere und sprödere Presslinge zu erzeugen. Sogar eine erhebliche Vereinfachung des Hitze-Druckfertigungs-Verfahrens scheint möglich zu sein: Sie besteht, ähnlich dem Brennen von Porzellan, darin, daß man die Pressmischungen kalt verformt und dann ohne Druck im Ofen "ausbackt". Die Vernetzung verläuft derart schnell, daß keine Deformation und Maßänderung eintritt. (Anm. J. 69 444.)-

Derartig stark vernetzte Polyurethane werden z. Zt. in erster Linie Verwendung zur Herstellung tragender Konstruktionsteile für Flugzeuge finden und die Fertigung von bestimmten großen Spezialkörpern gestatten, bei denen Metall nicht verwendet werden kann und Bakelit auf Grund seiner geringeren Festigkeit und Sprödigkeit nicht genügt. Auch auf dem Gebiet der Fernmeldetechnik werden sich neue interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

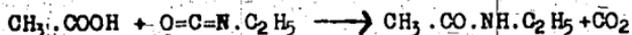
Da die neuen Pressmassen ebenfalls eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf den sie umhüllender Materialien besitzen, eignen sie sich nach Berufen von Troisdorf unter vielen anderen auch ausgezeichnet zur Herstellung von hochwertigen Schleifscheiben, ein großes und wichtiges Anwendungsgebiet, auf dem z. Zt. noch die Bakelitgesellschaft mit ihren Formaldehydpressmassen unter Zusatz von Furfurolderivaten ein Monopol besitzt. -

Aus der großen Zahl der billig zur Verfügung stehenden Polyoxyverbindungen haben wir auch die Vernetzung des Cellits eingehender untersucht, der sich mit Diisocyanaten ebenfalls zu unschmelzbaren und heiss aus der Form ausfahrbaren Presslingen verarbeiten lässt. Auch hier wird sich ein bedeutendes Anwendungsgebiet eröffnen. -

An dieser Stelle sei eingeschaltet, daß man mit Hilfe der Diisocyanate auch die unlösliche und unschmelzbare Acetatseide herstellen kann. Da Cellit aus alkohol-acetonischer Lösung versponnen wird, geht man zweckmässig von den bereits bei den Lacken erwähnten Abspaltern aus, die beim Erhitzen des Fadens auf ca. 130° in die Diisocyanate übergehen und dann die langen Celluloseketten völlig vernetzen. Das Verfahren befindet sich z. Zt. bei der Aceta, mit der die Versuche gemeinsam durchgeführt wurden,

in Durchprüfung (Ann. J. 67 163). -

Außer mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen der Hydroxyl- und Aminogruppen reagiert die Isocyanatgruppe auch noch, wie Wurtz ebenfalls schon im Jahre 1848 gefunden hat, mit der Carboxylgruppe, z. B.



wobei unter Abspaltung von Kohlensäure das Säureamid entsteht. Diese Reaktion lässt sich nun zur Herstellung neuartiger und hochfester Schaumstoffe ausnutzen. Bringt man beispielsweise einen Polyester aus einer Dicarbonsäure + einem 3-wertigen Alkohol, der sowohl noch freie Hydroxyl- als auch Carboxyl-Gruppen enthält, mit einem Diisocyanat zusammen, so tritt bereits in der honigartigen Masse bei 50° eine Reaktion unter Entstehung von Urethan- und Carbonamid-Brücken bei gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung ein. Dadurch wird die zähe Masse wie ein Kuchenteig aufgetrieben und erhärtet unter der weiter fortschreitenden Vernetzung immer mehr und mehr. Man hat es so in der Hand, Schaumstoffe mit sehr hohen Festigkeiten und jedem gewünschten Elastizitätsgrad herzustellen. Ein Material, das beispielsweise eine Druckfestigkeit von ca. 10 kg/cm² bei einer genügenden Wärmebeständigkeit bis zu 100° besitzt, wird hergestellt aus: Toluylendiisocyanat + einem Polyester aus Oxalsäure, Adipinsäure und Trimethyloläthan, spez. Gew.: unter 0,1.
(Ann. J. 69 394). -

Für derartige Leichtstoffe besitzt heute die Luftwaffe die Herstellung von unzerstörbaren Flugzeugteilen das allergrößte

Interesse. Auf Grund seiner hohen Festigkeit kann der Schaumstoff gleichzeitig auch als tragendes Konstruktionsmaterial mit benutzt werden. Er ist hierin dem von den Amerikanern verwendeten Balsa-Holz oder gar den Iporitmassen bei weitem überlegen. Auch zur Kalteisolation von Behältern ist das neue Schaummaterial gut brauchbar.-

Als wir nun auf dem Kautschukgebiet versuchten, die Vulkanisation des Bunas mit Schwefel durch die Addition von Diisocyanaten an hydroxylgruppenhaltige Bunamischpolymerisate bzw. OH-Gruppen enthaltende Polyisobutylene zu ersetzen, machten wir die interessante Feststellung, daß bereits auch Buna S mit Diisocyanaten einen ausgesprochenen Vulkanisationseffekt ergibt. Ob dafür der geringe Sauerstoffgehalt des Buna oder reaktionsfähige Doppelbindungen bzw. CH_2 -Gruppen verantwortlich zu machen sind, konnte noch nicht geklärt werden. (Fumarsäureester reagieren jedenfalls mit Isocyanaten !) Wir machten aber bei dieser Gelegenheit weiterhin die wertvolle Beobachtung, daß derartige "Vulkanisate" ausserordentlich fest an den Metallrollen der Vulkanisierpresse hafteten. Die praktische Auswertung dieses Phänomens bescherte uns nun das schon lange gesuchte Haftmittel für Buna auf beliebigen Unterlagen. Wie die eingehenden Arbeiten unseres Kautschuk-Laboratoriums ergaben, lassen sich mit Hilfe von Diisocyanaten temperaturbeständige Haftungen von normalen Buna-Schwefelmischungen auf Eisen, Leichtmetallen, Porzellan usw. mit Festigkeiten bis zu 80 kg/cm^2 erzielen (d.h. der Buna reißt in sich und nicht an der Klebestelle !). Besonders bewährt haben sich hierfür die Diisocyanate des m-Toluylendiamins und des Hexa-

methylendiamins, die als Vulkollan T bzw. H bereits im Handel sind. Nur mit ihrer Hilfe ist es heute beispielsweise ohne die Mitverwendung von Naturkautschuk möglich, die Gleiskettenpolster für Tanks und die hochwertige Verklebung von gummierten Stoffen durchzuführen. In Leverkusen wird z.Zt. sehr intensiv an dem Problem gearbeitet, mit Hilfe dieser Vulkollane einen Reifen aus Metallcordfäden und Kautschuk aufzubauen, was bisher hauptsächlich wegen der geringen Haftfestigkeit zwischen Gummi und Metall nicht möglich war. Gelingt die Lösung dieses wichtigen Problems, so wäre damit der hochwärmebeständige und vor allen Dingen der beliebig oft neu protektierbare Reifen, z.B. für den Volkswagen, geschaffen.-

Das gute Haftvermögen von Buna-Diisocyanatgemischen gestattet auch die Herstellung eines von der Gothaer Waggonfabrik vorgeschlagenen neuen Konstruktionsmaterials für Flugzeuge, das aus einer verschweißten dünnen Platte aus Vulkanfiber und Leichtmetallblech besteht. Die so hergestellte Verklebung reißt eher im Vulkanfiber bzw. im Metall als an den Verklebungsstellen. Dieses Material, das also außen aus Leichtmetall und innen aus Cellulose besteht, gestattet nun, ein Metallflugzeug nach der Holzbauweise herzustellen !! Dadurch würden bei dem Bau eines schweren Bombers etwa 2/3 der bisher erforderlichen Arbeitsstunden eingespart werden. Gleichzeitig weist der neue Werkstoff eine höhere Beschußsicherheit als das Leichtmetallblech ohne Unterlage auf.- Nach dem Kriege wird dieses Konstruktionsmaterial auch im Karosseriebau Verwendung finden.- Auch aus Vulkanfiber mit Bunaüberzug lässt sich ein interessanter Werkstoff aufbauen, der zur Herstellung von Tropenkoffern Verwendung finden soll.-

Weitere wichtige Anwendung finden die Buna-Isocyanat-haftungen z.B. auf dem Gebiet der neuartigen **Bunafederkonstruktionen**. -

Dieser Erfolg auf dem Gebiet der Bunahaftung regte natürlich auch zu Versuchen an, die Diisocyanate ganz allgemein auf ihre Eignung als Klebstoffe durchzuprüfen. Dabei stellte sich nun heraus, daß sich mit ihrer Hilfe bisher für unlösbar gehaltene Klebprobleme lösen lassen. So gelingt es beispielsweise schon in der Kälte, Oppanofolle mit Eisen oder Holz unter Mitverwendung eines Polyesters als Bindemittel festhaftend zu verkleben und die Verschweissung von dünnen Vulkanfiberfolien zu dicken Platten durchzuführen, die den sonst nur in mehrjährigem Arbeitsprozess herstellbaren, dicken Vulkanfiberplatten durchaus entsprechen. -

Die Verklebungen von Papierbahnen mit Diisocyanaten allein oder zusammen mit einem Polyalkohol ergeben ein Schichtmaterial, das in all seinen Eigenschaften dem Vulkanfiber durchaus ebenbürtig ist. -

Eigenschaften von Schichtmaterial, hergestellt aus Papierbahnen unter Verwendung von modifiz. Polyurethanen bzw. reinen Diisocyanaten

	Schichtmaterial aus Methacrylatd. + Diisocyanat (C)		Papierpapier Klasse I	Methacrylatd. + Diisocyanat	Vulkanfiber
	25% Feingehalt	10% Feingehalt	10% Feingehalt	25% Feingehalt	
Spez. Gewicht	1,45	1,38	< 1,42	1,3	1,3
Biegefestigkeit kg/cm ²	2100	1970	1500	1450	1100
Schlagbiegefestigkeit cm kg/cm ²	50	33	65	50	30
Kerbrückigkeit cm kg/cm ²	97	50	> 10	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Zugfestigkeit kg/cm ²	1150	1000	1000	1100	1200
Druckfestigkeit kg/cm ²	1400	1550	1000	1200	150
Kugeldruckhärte in kg/cm ²	1905	1930	1300	1900 Druckhärte 1900	870
Wärmebeständigkeit °C	> 150°	> 150°	150°	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Wasseraufnahme	4,5%	3%	11%	13%	17,5%

Ja es gelingt sogar, Metall auf Metall sehr fest aufzukleben, was wiederum für die Serienherstellung von Flugzeugen von großer Bedeutung ist. -

Festhaltewerte (Schiefestigkeiten bis 60°) von Diisocyanat- Epoxyester-Verbindungen		
Werkstoff	kg/cm ²	Vorbereitung
Hartpapier	140	geschmirgelt
Buchenspertholz	140	"
Buchenspertholz	155	"
Stahl	165	mit Aceton abemaschen
Dural	83	ohne
gummierter Stoff	50	"
Balsa auf Balsa	80	geschleibt
Kaurambalspertholz	80	an Schiffsprobe bestimmt

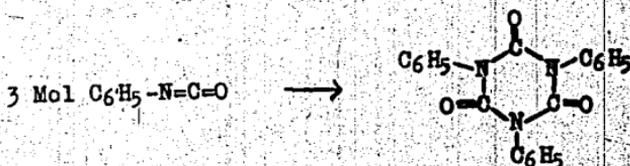
(bei 100° sind die Werte naturgemäß stark abf.)

Den Chemismus dieses eigenartigen Klebeeffektes erklären wir uns so, daß die Diisocyanate

- 1.) auch mit den auf Metalloberflächen haftenden Oxyhydratschichten reagieren, dadurch blanke Oberflächen schaffen, an denen die Harnstoffgruppen mit den Restvalenzen des Metallgitters möglicherweise eine chemische, zumindestens eine Nebenvalenz-Bindung eingehen,
- 2.) daß sie in den allermeisten organischen Stoffen löslich sind

und daß sie

- 3.) unter der Einwirkung von Metall-, besonders Eisen-Verbindungen oder basischen Stoffen wie Phenolaten und Pyridin leicht zu hochmolekularen Stoffen polymerisieren, wobei viele untereinander verknüpfte und stark vernetzte Triazinringe entstehen. Bereits das monofunktionelle Phenylisocyanat geht ja leicht in das entsprechende trimere Produkt über.-



Mit Hilfe der Diisocyanate konnten wir auch das Problem der Herstellung eines Animalisiermittels für Kupferseide befriedigend lösen. Auf Grund eingehender Vorarbeiten sind wir zu der Erkenntnis gekommen, daß ein Animalisiermittel, das Cellulosefasern mittels saurer Farbstoffe tongleich mit Wolle anzufärben gestattet, folgende Eigenschaften besitzen muß :

- 1.) Sehr hohe Molekülgröße mit bereits ausgesprochenem Absorptionsvermögen.
- 2.) Der für das Säurebindevermögen verantwortliche basische Stickstoff darf nicht mehr als etwa 3% im Molekül ausmachen.
- 3.) Völlige Unlöslichkeit aller Salze auch in kochendem Wasser.
- 4.) Völlige Farblosigkeit, beim Belichten darf keine Bräunung auftreten, und die Lichtechtheit der sauren Farbstoffe darf nicht beeinträchtigt werden.
- 5.) Das Animalisiermittel muss in möglichst feiner Verteilung vorliegen.

Wir haben daraufhin ein Pigment herausgearbeitet, daß aus einem basischen Polyharnstoff besteht, der durch Mischung von Chlorphenylendiisocyanat + γ - γ' -Di(amidopropyl)-methylamin + beliebigen Diaminen entstanden ist (Anm. J. 64 249).

Mit unserem Persistolsalz A (Zirkonoxychlorid) + Persistolgrund B (Paraffinemulsion) oder mit dem aus beiden hergestellten Einbadprodukt Persistol N wird auf Textilmaterialien eine bemerkenswert gut waschechte wasserabstoßende Ausrüstung erzielt, jedoch gelingt es auf diese Weise nicht, auch einen gegen Benzinwäsche beständigen Hydrophobiereffekt zu erzielen.-

Die Diisocyanate gaben uns nun die Möglichkeit, sowohl hydrophobe als auch gleichzeitig benzinunlösliche Wachse herzustellen. Eine sich in Vorbereitung befindliche, befriedigend wasch- und benzin feste Persistolgrundierung, die mit Zirkonoxychlorid und etwas Kaurit zusammen angewandt wird, enthält ein Wachs, das aus 1 Mol 1.6-Hexandiisocyanat + 2 Mol eines Gemisches höherer Fettalkohole (C_{12} - C_{18}) hergestellt wird (J. 68 271, J. 68 279, J. 70 125).-

Die zur Herstellung der Polyurethane notwendigen Ausgangsmaterialien sind Diamine, Phosgen, Glykole und Polyoxyverbindungen.-

Zur Herstellung der linearen Polyurethane werden in erster Linie das 1.4-Butylenglykol und das Methyl-1,6-hexandiol ver-

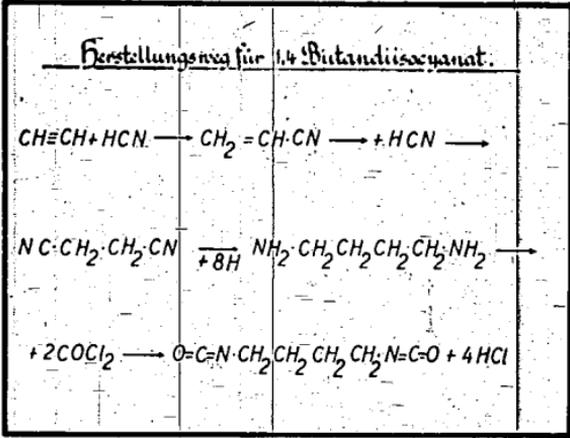
wandt. 1.4-Butandiol ist heute nach der Reppe-Synthese aus Formaldehyd und Acetylen sehr billig und großtechnisch zugänglich. Das Methylhexandiol wird durch Hydrierung eines Gemisches der Ester aus Rohmethyladipinsäure hergestellt, wie sie in Leuna bei der Oxydation des Cyclohexanol-Methylhexanol-Gemisches anfällt. Das Dimethyl-1.3-propandiol ist aus Isobutyraldehyd + Formaldehyd und anschließender Hydrierung technisch ebenfalls leicht zugänglich. Die Einführung weiterer Methylgruppen oder größerer Seitenketten ergibt Linearpolymere, deren Festigkeitseigenschaften und Schmelzpunkte schon sehr stark abfallen.-

Die Ausgangsmaterialien für die Diisocyanate sind die entsprechenden aliphatischen und aromatischen Diamine, die mit Phosgen in die Diisocyanate



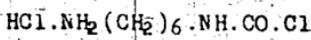
übergeführt werden. Von den aliphatischen gradkettigen Diaminen ist das 1.6-Hexamethylen-diamin nach bekanntem Verfahren durch Hydrieren von Adipinsäuredinitril gut zugänglich. Wir sind jedoch bestrebt, von dem 1.4-Diaminobutan auszugehen, da man dasselbe billiger aus Acetylen und HCN, also unabhängig von der Phenol- und Benzolbasis darstellen kann. Wir haben ja gefunden, daß man Acrylnitril direkt aus Acetylen und Blausäure mit Hilfe von Kupferchlorid-Katalysatoren sehr billig herstellen kann und dass dieses in Gegenwart alkalischer Katalysatoren glatt ein weiteres Mol HCN addiert.-

Das so entstandene Bernsteinsäuredinitril lässt sich nun unter sehr milden Bedingungen zum 1.4-Diaminobutan hydrieren.-



Auf die Herstellung der aromatischen Diamine einzugehen, erübrigt sich, da dieselben ja alt bekannte Farbstoffzwischenprodukte darstellen.-

Für die Ueberführung der aliphatischen Diamine in die Diisocyanate stehen uns verschiedene Varianten der Phosgeneinwirkung zur Verfügung: einmal kann man diskontinuierlich und kontinuierlich das Chlorhydrat der Basen in Dichlorbenzolsuspension mit einer Ausbeute von über 80% der Theorie an reinstem Diisocyanat phosgenieren. Im Betrieb werden wir aber so arbeiten, daß wir die freie Base in vorgelegtes Dichlorbenzol-Phosgen eintragen, wobei wahrscheinlich zunächst das salzsaure Salz des Aminocarbaminsäurechlorids



entsteht, das sich ohne Schwierigkeiten weiterphosgenieren läßt. Die Reinherstellung der Diisocyanate, die ja sehr empfindliche und leicht polymerisierbare Körper sind, hat anfangs sehr große Schwierigkeiten bereitet.-

Die Ueberführung der aromatischen Diamine in die Diisocyanate gelingt sehr leicht. Die niederen Glieder sind noch destillierbar, während die Diisocyanate mit 2 Benzolkernen im Großen nicht mehr destilliert werden können, sich aber in einigen Fällen praktisch quantitativ nach der Phosgenierung aus dem Chlorbenzol abscheiden.-

Wie ich schon erwähnte, werden die Linearpolyurethane etwa zu dem gleichen Preis wie die Polyamide eintreten; bei dem Polyurethanleder, das im Schmelzfluss hergestellt wird, glauben wir sogar die Gestehpreise der mitkonkurrierenden Polyamidmarken unterschreiten zu können. Die Gestehpreise der aromatischen Diisocyanate werden sich zwischen RM 1.80 - 2.80 bewegen, sodaß sich für die Herstellung der hochwertigen Lacke und Pressmassen, von denen ja nur ein Bruchteil aus den Diisocyanaten besteht, gut tragbare Einstandspreise ergeben werden.-

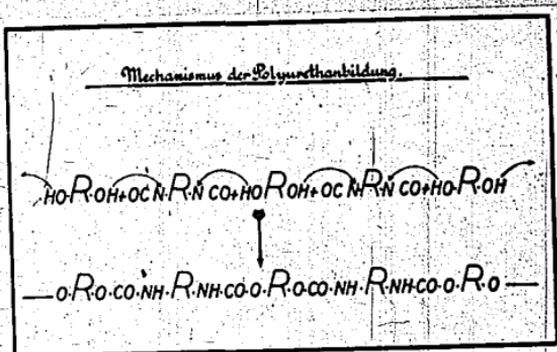
Ich habe Ihnen nun in großen Umrissen die neuen und breiten Anwendungsmöglichkeiten der Diisocyanate aufgezeigt.- Wenn wir daher heute um die Genehmigung einer Fabrikationsanlage zur Herstellung von zunächst 200 Tonn aliphatischer und 100 Tonn aromatischer Diisocyanate nachsuchen, so dürfte dieser erste Ausbau durch die überraschend vielseitigen Anwendungsgebiete durchaus gerechtfertigt sein und auch nach dem Kriege einem wirklichen Bedürfnis entsprechen.-

Inhalts-Verzeichnis:

1.)	Allgemeines zur Diisocyanatpolymerisationsmethode	Seite 1
2.)	Lineare Polyurethane	" 3
3.)	Igamid U-Marken	" 5
4.)	Vernetzte Polyurethane	" 7
5.)	Tabelle der wichtigsten Desmophene	" 8
6.)	Tabelle der wichtigsten Desmodure	" 9
7.)	Desmophen-Desmodur-Lacke	" 10
8.)	Klebstoffe (Polystal)	" 14
9.)	Leichtstoffe (Moltoprene)	" 16
10.)	Isocyanat-Abapalter	" 19
11.)	J-Gummi	" 21
12.)	Technische Herstellung der Ausgangsstoffe	" 25
13.)	Neues Hexamethylen-diamin-Verfahren	" 28

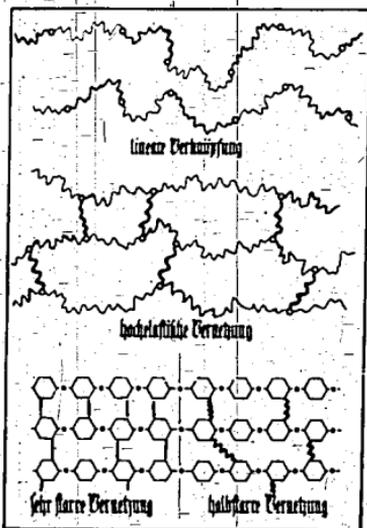
POLYURETHANE II.

Vor 2 Jahren (T.A.-Sitzung vom 21.9.41) berichtete ich über eine neuartige Reaktion, die eine sehr umfangreiche Chemie neuer hochmolekularer Verbindungen erschlossen hat. Dieses neue Verfahren, das sogenannte Diisocyanatheteropolymerisations-Verfahren besteht darin, dass man Diisocyanate an im wesentlichen Polyoxyverbindungen anlagert (s.S. 1-5 des 1. Referates).



Verwendet man Glykole, so erhält man noch lineare und schmelzbare Polyurethane, geht man jedoch von 3- und höherwertigen Alkoholen mittleren bis höheren Molekulargewichtes aus, so erhält man völlig unschmelzbare Massen. Die neue Methode gestattet nun zum ersten Male je nach der Verwendung mehr oder weniger aliphatischer Komponenten und je nach dem Vernetzungsgrad, Kunststoffe mit beliebiger Elastizität und beliebigen Eigenschaften herzustellen.-

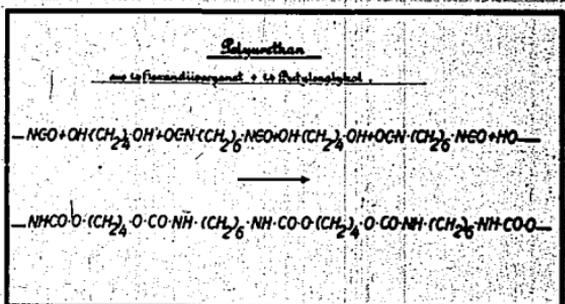
(Bild s.nächste Seite)



Besonders wichtig ist, dass man mit Hilfe der Diisocyanate zum ersten Male das alte Kondensationsverfahren mit einem reinen Polymerisationsvorgang zum Aufbau hochmolekularer Verbindungen kombinieren kann.-

In der Zwischenzeit haben wir das immer umfangreicher werdende Gebiet der Polyurethane in seinen wichtigsten Zweigen weiter ausgebaut, neue Anwendungsgebiete erschlossen und auch erhebliche Fortschritte in der technischen Darstellung der Ausgangsmaterialien und der Diisocyanate gemacht und die Tri- und Polyisocyanate in unsere Arbeiten mit einbezogen. Weiterhin sind uns Kritiken und Wünsche aus der Praxis zugegangen, die uns veranlassten, die ersten Kinderkrankheiten der neuen Produkte zu beheben.

Auf dem Gebiet der linearen Polyurethane haben wir das Herstellungsverfahren von Igamid U bzw. Perlon U, das durch Addition von 1.6-Hexandiisocyanat an 1.4-Butylenglykol entsteht,

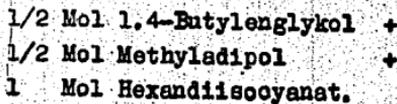


dahingehend vereinfacht, dass wir jetzt im Schmelzkessel das 1.4-Butylenglykol vorlegen und das Hexandiisocyanat langsam zulaufen lassen. (J 70 685), ohne dass, wie bei den Polyamiden, der Luftsauerstoff peinlichst ausgeschlossen werden muss. Dabei tritt unter starker Wärmetönung sofort Addition der Komponentenein. Aus der Schmelzapparatur kann man anschliessend das Polyurethan aus Düsen auspressen und in Form von Seidenfäden, Borsten, Folien oder auch dicken Strängen für Schnitzel zum Wiederaufschmelzen in einer sogenannten Rostspinnapparatur abziehen. In Dormagen werden bereits seit einigen Monaten in einer grösseren Apparatur recht befriedigend nach diesem Direktverfahren Borsten hergestellt. Diese Arbeitsweise bedeutet eine wesentliche Vereinfachung gegenüber dem früheren Polymerisationsverfahren in Chlorbenzol. Sie wirkt sich vor allem in einer Vereinfachung der Apparatur

und Einsparung von Edelmetallen, Lösungsmitteln und Arbeitsgängen aus. -

Anwendungstechnisch steht nun fest, dass unser Standard-Polyurethan aus 1 Mol Hexandiisocyanat + 1 Mol 1.4-Butylenglykol, das Igamid U, im Kunststoffsektor den Polyamiden eindeutig überlegen ist, und zwar wegen seiner wesentlich geringeren Wasseraufnahme, seinen besseren elektrischen Werten, seiner einfacheren Anwendung (es braucht nicht vorgetrocknet zu werden wie die Polyamide) und auch wegen der Maasshaltigkeit der Spritzlinge. Die sonstigen Eigenschaften, wie Schlagbiegefestigkeit usw., sind praktisch die gleichen wie die der Polyamide. Nach dem Urteil aus der Praxis wird das Igamid U bei einem durchaus zu erreichenden Verkaufspreis von RM 4.- der überragende hochwärmebeständige Kunststoff im Spritzgusssektor werden (s. dazu auch Fabst: Kunststoffhandbuch S. 111, 7. Aufl. 1942). Kriegsmässig soll nun das Material zunächst eingesetzt werden zur Herstellung von Höhenkondensatoren, Antennenwellen usw. Auch auf dem Fasergebiet sind die spez. Eigenschaften des Polyurethans (Perlon U) bedingt durch die auffallend geringe Wasseraufnahme und die weitgehende Polymer-Einheitlichkeit des Produktes. Von allen synthetischen Linearpolymeren ist es ausserdem durch eine gewisse Metallelastizität ausgezeichnet, sodass es das geeignetste Material zur Herstellung von Borsten, Rosshaar usw. ist. Da es sich ausserdem auch erheblich resistenter gegenüber Säuren als Polyamide erwiesen hat, wird das Material vor allem auf dem technischen Sektor eine grosse Bedeutung zur Herstellung von koch- und saurefesten Filter-

tüchern, Sieben, Kabelisolierungen, Flugzeugbespannungen usw. haben. Gegenüber dem Perlon L unterscheidet es sich auch merklich dadurch, dass man die Bruchdehnung des Materials bis auf ca. 9% herabdrücken kann, was für die Formbeständigkeit der daraus hergestellten Artikel wichtig ist. Die reine unbehandelte Polyurethan-Seide ist in ihrem natürlichen Zustand drahtig, wodurch das Material in Form von Stapelfaser zum Vermischen mit Zellwolle, um deren Gebrauchstüchtigkeit und Standfestigkeit wesentlich zu steigern, besonders geeignet erscheint. Um die Perlon U-Seide weich und geschmeidig zu machen, wird man ihr zweckmässig geringe Mengen Weichmacher zufügen oder in kleinen Mengen eine Mischkomponente einbauen. - Als weitere Marke auf dem Kunststoff-Gebiet wird ein Mischurethan, Igamid UM, das ca. 10% Methyl-1.6-hexandiol enthält, auf den Markt kommen. Es besitzt auf dem Spritzguss-Gebiet ein breiteres thermoplastisches Bereich als das scharf schmelzende U, ist weicher und ergibt auch höhere Schlagbiegefestigkeiten. Auch der Ledertyp auf Polyurethanbasis, Igamid UL, steht fest und ist nun ausgearbeitet. Er wird hergestellt durch direkte Addition der Komponenten:



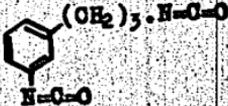
Auch dieses Herstellungsverfahren wurde erheblich vereinfacht: in einem Knetter wird das Glykolgemisch vorgelegt und langsam das Diisocyanat zugegeben, bis ein Material mit dem K-Wert von ca. 100 entstanden ist. (Bis zu einem K-Wert von 75 sind die Mischpolyurethane noch gut in

CH₃OH-CHCl₃-Gemischen löslich). Die Marken ULW 15 und ULW 25 enthalten noch den Zahlen entsprechende Gewichtsprozent an Weichmachern (Dellatol). Weiterhin werden diesen Mischpolymeren noch geringe Mengen sogenannter Alterungsschutzmittel (Phenole) zugegeben. In diesem Polyurethanleder liegt nun gegenüber dem Polyamidleder ebenfalls ein Spitzenprodukt vor. Dem nicht nachbehandelten Igamid 6 A-Leder ist es in der Reißfestigkeit, in der Weichheit und vor allen Dingen in der Unempfindlichkeit gegenüber extremer Trockenheit und dem sogenannten Paulbruch, der bei der Wärmenasslagerung entsteht, überlegen.

Durchschnittswerte für Igamid ucw15, ucw25 und oa			
	ucw15	ucw25	oa 3% Weichmacher
Reißfestigkeit kg/cm ²	440	370	250
Dehnung	400%	400%	250%
Stichanweissfestigkeit $\frac{kg}{cm^2}$	13	10	10
Weiterreißfestigkeit $\frac{kg}{cm^2}$	5,5	4	4,5
Kältefestigkeit (Kälteschlag)	-25°	-25° - 30°	-25°
Streifigkeit $\frac{kg}{cm^2}$			
+40°	3,0	3,0	4,3
+10°	4,0	5,4	6,0
0°	10,4	8,4	9,0
-20°	33,7	23,0	41,4

Die Kältefestigkeit beträgt auch hier ca. -25-30°, eine Eigenschaft, die noch nicht ganz für alle Zwecke befriedigt. Eine Orientierung des Ledermaterials, auf die sich die Kunststoff-verarbeitende Industrie wird einstellen müssen, bringt eine Verbesserung der Kältefestigkeit mit sich. Nach dem Krieg werden wir wahrscheinlich das Polyurethanleder auf das billige Thiodiglykol umstellen können.

Für Filme und Folien haben wir in dem sogenannten Igamid UF ein sehr wertvolles Material in der Hand, dessen Verarbeitung aber noch besonders studiert werden muss. Es ist ein Misch-Polyurethan aus

0.8 Mol Hexandiisocyanat
+ 0.2 Mol 

und einem Gemisch aus

0.5 Mol 1.4-Butylenglykol
+ 0.5 Mol Methyl-1.6-hexandiol.

In unorientiertem Zustand zeigt es gegenüber unorientiertem Igamid 6A eine auf das 5-fach gesteigerte L-Festigkeit. Auch hier sind erfolgversprechende Versuche im Gange. Filme aus allen Marken direkt aus dem Polymerisationskessel heraus zu erschmelzen und anschliessend zu recken.

Die bedeutendsten Fortschritte sind in der kürzlichen Zeit auf dem Gebiet der sogenannten vernetzten Polyurethane (J 66 687 und J 66 946) erzielt worden, vor allem auf den grossen Anwendungsgebieten der Lacke, Verklebungen, Schaumstoffe und Pressmassen. Während die Addition eines Diisocyanates an Glykol als bifunktionelle Verbindung nur eine lineare sein kann und infolgedessen frei bewegliche Polyurethan-Ketten entstehen, bilden sich durch Einwirkung von Diisocyanaten auf Tri- und Polyoxyverbindungen mehr oder weniger vernetzte, d.h. mehr oder weniger unerschmelzbare elastische bis spröde Massen.

Das Vernetzungsschema von Desmophen-Desmodur

Vernetzungsschema von Desmophen-Desmodur.



macht die ungewöhnliche Variationsbreite des neuen Polymerisationsverfahrens sehr anschaulich.

Es sind in der Zwischenzeit aus der Fülle geeigneter und experimentell gar nicht zu erschöpfender Oxyverbindungen, wie beispielsweise aus der Reihe der oxygruppenhaltigen Polymerisate, Phenolharze und Zellosederivate, oxygruppenhaltige Polyester usw., folgende Typen in den Handel gekommen:

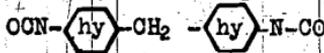
Zusammensetzung der wichtigsten Desmophene.		Kombination mit Desmodur
Desmophen 1100 Polyester aus 3 Mol Adipinsäure +	1 Mol Triol 3 - Butylenglykol	↑ hochelastisch ↓ sehr hart
• 1100 • • 3 • • •	• 1 Mol Triol 2 - Butylenglykol	
• 900 • • 3 • • •	• 4 Mol Triol	
• 800 • • 2,5 • Adipinsäure 0,5 • Phthalinsäure	• 4 Mol Triol	
• 500 Kondensationsprodukt aus 1 Mol Desmophen 900 + 1 Mol Xylolformaldehydharz		
• Eco Polyester aus 1,5 Mol Adipinsäure +	0,5 Mol Triol 1,5 • Phthalinsäure	

*) Triol = Glycerin, Benzotriol, Trimethylolpropan usw.

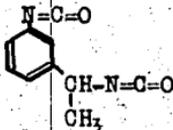
Die Desmophene mit den niedrigen Zahlen ergeben harte und die mit den höchsten Ziffern weiche und sogar kautschukelastische Ueberzüge. Ganz allgemein kann man sagen, dass eine geringe Vernetzung und die Verwendung rein linearer Ausgangsmaterialien hochelastische und weiche, und eine starke Vernetzung bzw. die Verwendung starrer, d.h. im wesentlichen aromatischer Bausteine harte bis spröde drei-dimensionale Polyurethane liefern.-

Gerade auf dem Lackgebiet war noch eine sehr grosse Entwicklungsarbeit zu leisten, da das Verfahren neuartig war und die relativ geringe Haltbarkeit der gebrauchsfertigen Lackansätze und die starke physiologische Wirkung der bis dahin hauptsächlich zur Verwendung gelangenden Hexamethylen- und Toluylendiisocyanate zu Beanstandungen führte.

Im Desmodur M

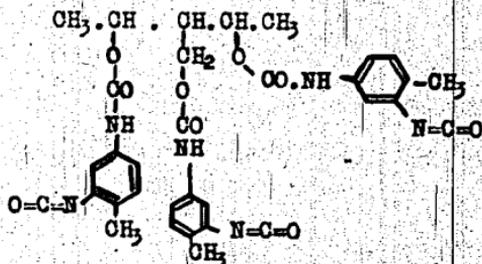


und im Desmodur A



besitzen wir jetzt sehr langsam reagierende Diisocyanate, die Lackansätze mit einer bis zu 8 Tagen reichenden Haltbarkeit ergeben.

In dem Desmodur TH



das durch Addition von 3 Mol Toluylendiisocyanat an 1 Mol Hexantriol entstanden ist, liegt jetzt ein Polyisocyanat vor, das keinen Dampfdruck mehr besitzt. Im Gegensatz zu den flüchtigen niedermolekularen Isocyanaten ist es ein in Essigester leicht lösliches Harz, das physiologisch völlig einwandfrei ist. - Die Desmophene und Desmodure werden in Essigesterlösung angewandt und addieren auf der zu lackierenden Unterlage entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 150°, wobei die in der Hitze eingebrannten Lacke im allgemeinen die besseren Eigenschaften aufweisen. Es steht jetzt fest, dass man mit ihrer Hilfe Lacke mit seither nicht gekannten Eigenschaften herstellen kann. Sie zeichnen sich vor allem durch ein ungewöhnliches Haftvermögen auf der Unterlage, durch hohen Glanz und einen sehr hohen Körpergehalt aus, was die Einsparung von Arbeitsgängen und Lösungsmitteln ermöglicht. Die ausserordentlich hohen elektrischen Isolierwerte ergeben grosse Anwendungsgebiete in der Elektrotechnik. Sie besitzen ausserdem Porendichtheit, hohe Chemikalienbeständigkeit, besonders gegen Alkalien und z. B. siedendes Tri-Kresylphosphat, Chlorkoh-

3413 22/19

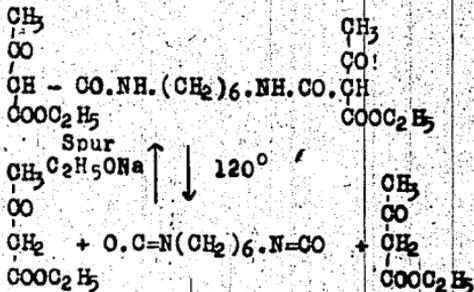
lenwasserstoffe, und hohe Wasserfestigkeit (die Quellbarkeit im Wasser beträgt nur 25-50% vor anderen einigermaßen vergleichbaren hochwertigen Lacken), sowie grosse Wetterbeständigkeit. Infolgedessen hat man ihnen überall grosses Interesse entgegengebracht, und sie werden nach Anlaufen der Grossfabrikation zur Herstellung korrosionsfester und elastischer Ueberzüge auf Leichtmetall, Buna, Holz, Leder, Kunststoffe usw. eingesetzt werden. Im speziellen haben sich die Desmophen-Desmodur-Lacke besonders bewährt zum Lackieren von Holzflugzeugen, zum Auskleiden von Flugzeugtanks auf Kunststoffbasis, Anstrich von Bunkerkesselein für Marineheizöl, zum Imprägnieren von Ankerwicklungen, zur Herstellung von Spinnspulen und säurefesten Hölzern, zum Imprägnieren und Lackieren von Pappe und Papier, zum Isolieren von Bunaheizschläuchen usw. Man kann auf diese Weise durch Imprägnieren von Pappe, Metallgewebe usw. auch hochwertige Dichtungen, die nicht nur gegenüber Wasser, Alkohol, Oel usw., sondern beispielsweise auch gegen siedendes Chlorbenzol-Phenol-Gemisch beständig sind, herstellen. Da die L-Festigkeit der Desmophen-Desmodur-Lacke die der übrigen Lackrohstoffe übertrifft, sollen mehrere 100 000 Gasplanen, die seither aus Oppanol- bzw. mit Kaseinimprägnierung hergestellt wurden, künftighin aus gekrepptem Papier und Desmophen 1100 + 1200 + Desmodur T angefertigt werden. Die weiteren Anwendungsmöglichkeiten von Desmophen-Desmodur-Lacken liegen in der Apparateaukleidung der chemischen Industrie, im Schiffsanstrich, im Anstrich von Eisenbahnwaggons, Leicht-

metall! usw. Das Gebiet befindet sich z. Zt. noch sehr stark im Fluss. Im Laboratorium sind wir damit beschäftigt, völlig unverseifbare Desmophene herzustellen, mit denen wir eine noch höhere Korrosionsbeständigkeit der Lacke vor allem auch gegen Säuren erzielen werden. Den Wert der neuen Desmophen-Desmodur-Lacke können Sie aus dem Urteil zweier unserer hervorragendsten deutschen Lackfachleute ersehen, die die neuen Lacke "als eine besondere Pionierleistung der I.G." (Dr. Höhnel, Beckazit A.G.) und als "die bedeutendste Erfindung seit der Schaffung der Alkydale" (Dr. Weil, Duco) bezeichnet haben.-

Ein recht interessantes Produkt haben wir auch in dem Desmoflex geschaffen, das aus einem verseiften Mischpolymerisat (K-Wert ca. 35) aus

80 Tl. Vinylchlorid +
20 Tl. Vinylacetat

besteht und dem zur Vernetzung 5% eines sogenannten verknappten Isocyanates beigemischt sind. Es ist dies die Additionsverbindung aus 1 Mol Hexandiisocyanat + 2 Mol Acetessigester.

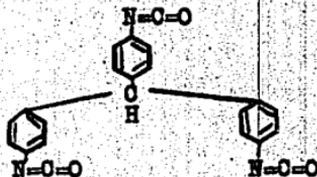


Dieses Addukt ist gegen Wasser und gegen Alkohol bis etwa 90° völlig beständig (J 66 687). Erhitzt man nun eine derartige Lackkomposition auf ca. 130°, so verdampft zunächst das Lösungsmittel, und dann tritt eine Spaltung in freies Diisocyanat und verdampfenden Acetessigester ein, das dann sofort mit den freien OH-Gruppen des Bindemittels unter Vernetzung reagiert und einen unlöslichen Lacküberzug liefert. Das Desmoflex ist ebenfalls ein Spitzenprodukt in Bezug auf Chemikalienbeständigkeit, Kratzhärte und Elastizität. Es dürfte künftighin Bedeutung zum Lackieren von Tiefziehblechen und mechanisch stark beanspruchten Gegenständen (Mauserfässern) bekommen.-

Vor allem durch die Zusammenarbeit mit der Klebstoffabteilung Uerdingen ist es uns gelungen, den überraschenden Klebeeffekt, den die Diisocyanate im Kautschukgebiet zeigten, auf breiter Basis anzuwenden. Es stellte sich dabei heraus, dass die Desmophen-Desmodur-Mischungen, ähnlich wie sie auch auf dem Lackgebiet zur Anwendung kommen, hervorragende Klebstoffe für die verschiedensten Materialien sind. Vor Kaurit zeichnen sie sich vor allen Dingen durch eine erheblich grössere Wärme- und Heisswasserbeständigkeit und gegenüber den wärmebeständigen Phenolharzleimen durch eine wesentlich gesteigerte Elastizität aus. Die neuen Isocyanatkleber kommen als "Polystal" in den Handel und werden eine grosse Bedeutung für die Holzverbundweise und zur Herstellung von elastischem und hochwetterbeständigem Schichtholz usw. erlangen. Vor allem im Flugzeug- und Propellerbau sind bereits Serienversuche zur Zufriedenheit ausgefallen, so dass der grösste Teil der in Leverkusen herzustellenden

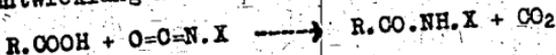
Diisocyanate zunächst für diesen überaus kriegswichtigen Verwendungszweck eingesetzt werden sollen. Ausserdem ist neben der in Leverkusen bis Mitte nächsten Jahres zu erwartenden Produktion von 150 moto Polyisocyanat noch eine Anlage von 300 moto für Auschwitz oder Wolfen geplant. Infolge der Vordringlichkeit des Klebproblems hat der zuerst beabsichtigte Ausbau für Fasern, Leder, Lacke usw. etwas zurückstehen müssen.-

Auf dem Kautschukgebiet hat sich ja das Hexamethylen-diisocyanat und besonders dessen Sauerstoff-Polymerisations-Produkt von harzartiger Beschaffenheit, das frühere Vulkollan O, bewährt (J 70 941). Leider führten auch hier die unangenehmen physiologischen Eigenschaften des darin noch zu etwa 20% enthaltenen monomeren Hexamethylen-diisocyanats zu vielen Beanstandungen. Es ist uns nun gelungen, diese Schwierigkeiten durch ein neues Polyisocyanat (J 71 673) mit noch hitzebeständigerem Hafteffekt, das für alle Bunsorten und Mischungen brauchbar und, das ausserdem bereits beim Konfektionieren selbstklebend ist, zu beheben. Es ist dies das Trisocyanat aus dem Leukorosanilin:

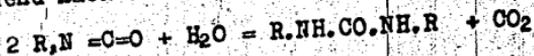


das als Desmodur R in ~~...~~ ist. Dieses Haftmittel ermöglicht höchstwertige Bindungen von Buna S, Perbunan, Naturkautschuk usw. unter sich bzw. mit Metallen, Holz und ähnlichen Werkstoffen und wird derartig angewandt, dass die zu verarbeitenden Buna-Fertigungen vor der Polymerisation mit einer Methylenchloridlösung von Desmodur R bestrichen und dann vulkanisiert werden. An besonders kriegswichtigen Verwendungszwecken wird es in erster Linie für das Panzerprogramm eingesetzt, um Bandagen- und Gleiskettenpolster herzustellen und dient neben vielen anderen kriegswichtigen Anwendungsgebieten auch zur Herstellung des sogenannten Schwingmetalls. Bei der Zerreihsprobe, auch bei Temperaturen über 100°, tritt in allen Fällen Materialbruch und niemals ein Lösen an der Klebestelle ein. Es dürfte nun auch möglich sein, mit Hilfe von Desmodur R ^{so} das/überaus wichtige Problem des Metallfadencords zu lösen.-

Ich berichtete Ihnen das letzte Mal bereits, dass Polyester, die ausser Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthalten, unter Bildung schaumiger Massen miteinander reagieren. Der Reaktionsmechanismus ist folgender: neben der Addition der Isocyanatgruppe an eine Oxygruppe unter Urethanbildung und Molekülvergrößerung reagiert auch die Carboxylgruppe mit dem Isocyanat. Es entsteht eine weitere Amidbindung unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung nach dem vereinfachten Schema



Auch die Zugabe geringer Mengen Wasser wirken schaum-
bildend nach dem allgemeinen Reaktionsschema



Technisch wird das Verfahren so ausgeführt, dass man
einen Polyester mit der Säurezahl 30 aus Adipinsäure
und mehrwertigen Alkoholen von honigartiger Konsistenz

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

Desmophen 1200 S = Polyester aus 3 Mol Adipinsäure
+ 3 Mol 1.3-Butylenglykol + 1 Mol
Triol

mit dem Diisocyanat verrührt, dann in Formen bringt
oder direkt ausbackt. Das Ganze bläht sich dann wie
ein Kuchenteig unter stetiger Verfestigung auf und man
erhält Schaumstoffe von bisher nicht gekannten Festig-
keitseigenschaften. Diese Schäume kommen als Moltoprene
in den Handel. Auch hier hat man es in der Hand, durch
Verwendung mehr aliphatischer bzw. aromatischer Kompo-
nenten Elastizität bzw. Härte weitgehend zu variieren.
Handelstypen sind folgende:

festigkeitseigenschaften von
Moltouren
vom Raumgewicht 50-300 kg/m³

Raum- gewicht in kg/m ³	Zug- festigkeit in kg/cm ²	Druck- festigkeit in kg/cm ²	Biege- festigkeit in kg/cm ²	Scher- festigkeit in kg/cm ²	E- Modul in kg/cm ²	Q- Modul in kg/cm ²
50	1,4	2,5	4	1,4	100	38
100	5	9	11	5,5	400	—
150	7	17	23	7	750	230
200	9	30	29	13	1000	388
300	15	70	50	25	2000	—

3413 22/19

Auch zum Vernetzen von Eiweissmaterialien lassen sich die Diisocyanate mit gutem Erfolg, sogar in wässrigem Medium, verwenden. So gelingt es z.B., durch Einwirkung von Hexandiisocyanat auf Casein-(J 72 945) bzw. Lanitalfasern deren Nassfestigkeit und Beständigkeit gegen kochendes Wasser beträchtlich zu erhöhen. Die weitere Durchführung dieser aussichtsreichen Arbeiten musste aber leider bis auf weiteres zurückgestellt werden. Mit einem guten, praktisch brauchbaren, Effekt lässt sich das Hexandiisocyanat auch zum Gerben von tierischen Häuten verwenden. Sobald dessen Grossproduktion angelaufen ist, soll es als Gerbstoff H in den Handel kommen. Seine Anwendung ist denkbar einfach. Das Diisocyanat wird mit Emulphor O in Wasser emulgiert und dann ohne weitere Vorbereitungen auf die Blösse im Rollfass zur Einwirkung gebracht (J 72 140). Wahrscheinlich bildet sich in der wässrigen Emulsion aus dem Diisocyanat

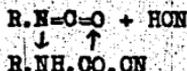


primär mit Wasser ein Mono- bzw. Polyharnstoff-diisocyanat, das dann sehr rasch mit den freien Aminogruppen der Hautsubstanz reagiert. Schon nach wenigen Stunden ist in dem Gerbfass die Blösse in Leder verwandelt. Das Neue an dem Verfahren besteht darin, dass man im Leder eine chemische Umsetzung vornimmt, völlig im neutralen Gebiet arbeitet und dass das Leder keinerlei Salze, Säurereste u.dgl. enthält. Es lässt sich in der üblichen Weise sehr gut färben und ergibt trocken ein schönes, weiches Leder,

das sich etwa mit sämisch gegerbtem Material vergleichen lässt.-

Gegenüber dem Gerbeverfahren mit den erheblich billigeren Metallsalzen stellt sich die Isoocyanatgerbung trotzdem infolge der Einsparung von Arbeitsgängen kalkulatorisch günstiger, und zeigt weiter den Vorteil, auch bei Narbenleder anwendbar zu sein. Trotz der grossen Reaktionsfähigkeit von Gerbstoff H kann man auch dickes Hautmaterial einwandfrei durchgerben.-

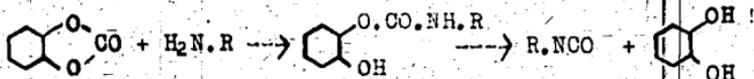
Ich berichtete Ihnen ja schon bei den Desmophenlacken, dass es uns gelungen ist, die gegen Wasser und hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel so ausserordentlich reaktionsfähigen Diisocyanate durch Anlagerung an Verbindungen mit mehr oder weniger sauren Wasserstoffatomen in beständige Verbindungen überzuführen, die erst bei erhöhter Temperatur wieder in die Komponenten zurückspalten.- Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten ergab sich, dass sich auch Blausäure sehr glatt bei Gegenwart von wenig Pyridin an Diisocyanate addiert. Bei ca. 120° spaltet sich das Addukt wieder in die Komponenten (J 73 781)



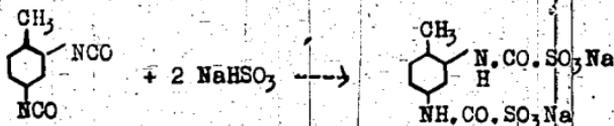
zurück. In der Lackindustrie dürfte dieser Abspalter wegen der Giftigkeit der Blausäure nicht in Frage kommen, möglicherweise jedoch bei grosstechnischen Umsetzungen, wie z.B. der Vernetzung von Acetatfaser zur Herstellung der unlöslichen und bügelfesten Acetatseide

(J 67 163) direkt im Spinn- und Trockenprozess.-

Ein sehr interessanter Abspalter bzw. ein schönes Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Isocyanaten besteht darin, dass man an Brenzcatechincarbonat



Basen addiert (Annalen 500, 143), die sich bei erhöhter Temperatur in Isocyanat und Brenzcatechin aufspalten (J 71 744). Die interessantesten und für die Zwecke der Textilveredlung, besonders geeigneten Isocyanat-Abspalter sind wohl die Addukte aus Bisulfit und Diisocyanaten. Wir haben gefunden, dass sich wässriges Bisulfit glatt an Diisocyanat wahrscheinlich nach folgendem Reaktionsvorgang, z.B.



anlagert.- (J 74 109).

Derartige Verbindungen sind gut kristallisiert, in Wasser löslich und erlauben zum ersten Mal, einwandfreie Isocyanatumsetzungen in wässriger Lösung durchzuführen. Beim Erwärmen mit basischen Verbindungen reagieren die Bisulfitverbindungen schon zwischen 40-50° unter Harnstoffbildung. Beim Aufkochen der wässrigen Lösung setzen sie sich unter Kohlensäureentwicklung. Zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen-haltigen Materialien sind sie weniger geeignet, da sie nach der Rückspaltung in den meisten Fällen zuerst mit dem Wasser reagieren.-

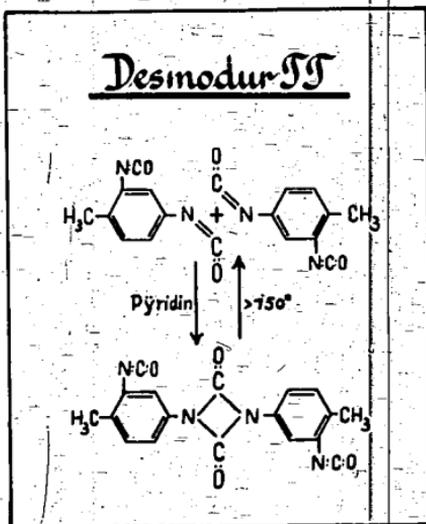
Diese Gruppe der wasserlöslichen Abspalter, die erst vor kurzem aufgefunden worden ist, eignet sich zum Hydrophobieren und zum Imprägnieren von Textilien, z.B. mit Hilfe von Fettisocyanat-Bisulfit-Addukten. Mit diesem Kunstgriff ist es auch möglich, das bekannte Stolte-Missy-Verfahren wässrig durchzuführen. Auch zum waschechten Fäxieren im Pigment-Zeugdruck wird das neue Material z.Zt. in der Coloristischen Abteilung Höchst herangezogen. Eine technische Verwendung finden die Bisulfit-Abspalter bereits in unserer Fotopapierfabrik zum Härten der Gelatine, wozu früher der in vieler Hinsicht unangenehme Formaldehyd benutzt wurde. Zur Verwendung gelangt das Addukt aus 1 Mol Toluylendiisocyanat + 2 Mol Bisulfit, das bei 40° bereits Gelatine härtet. Im Endeffekt erhält man eine schnellere Durchhärtung, Ausschaltung von Nebenreaktionen, die früher der Formaldehyd bedingte, und einen wärmeren Bildton (J 74 872).-

Auf dem Gebiet der eigentlichen Pressmassen auf Polyurethanbasis, die das Problem des sogenannten elastischen Bakelits lösen können, sind eben so wie auf dem Konservendosenlackgebiet aus Mangel an Arbeitskräften keine systematischen Versuche mehr durchgeführt worden. -

Ich zeigte Ihnen bereits vor 2 Jahren einen Moltoprenschaum von weitgehend aliphatisch-linearem Aufbau, der kautschukelastische Eigenschaften, aber keine Kerbzähigkeit besass. Der Mitarbeit von Troisdorf ist es nun zu verdanken, dass auf dem elastischen Polyurethan-Gebiet ein Spitzenprodukt mit vollwertigen Kautschukeigenschaften geschaffen worden ist. Variiert man in den Densio-

phenen das Verhältnis von zweiwertigen zu dreiwertigen Alkoholen derart, dass auf etwa 25 Mol Glykol nur 1 Mol eines 3-wertigen Alkohols kommen[†], so erhält man Polyester, die wie die reinen linearen Polyester von wachsartiger Beschaffenheit sind. Beim Vernetzen mit Diisocyanaten ergeben sich jedoch hochelastische Stoffe mit besonders wertvollen Eigenschaften. Es stellte sich bei der näheren Durchprüfung heraus, dass es damit auf dem Kunststoffgebiet zum ersten Mal möglich ist, ausserhalb der Butadienbasis zu vollkautschukartigen Stoffen zu gelangen mit Eigenschaften, die in manchen Eigenschaften den Naturkautschuk noch übertreffen. Allerdings muss hierzu ein neuartiges Diisocyanat, das Desmodur TT, zur Anwendung kommen, das es erlaubt, die Mischarbeit und das Verwalzen so vorzunehmen, dass nicht schon vorzeitig vor der bleibenden Verformung die Vernetzung eintritt. Wir haben gefunden, dass beim Lösen von Toluylendiisocyanat in Pyridin 2 Mol derartig zusammentreten, dass ein neues Diisocyanat mit einem eigenartigen Viererring (J 74 093) entsteht.

[†] d.h. auf eine Kettenlänge vom Mol.Gew. ca. 5000 in der Makrokette nur 1 Vernetzungsstelle



Dieses reagiert normalerweise wie ein Diisocyanat, ohne dass sich der aus 2 Isocyanatgruppen gebildete Viererring zunächst an der Reaktion mit beteiligt. Erst beim Erhitzen auf ca. 160° spaltet dieser Viererring wieder in 2 Isocyanatgruppen auf, die dann sofort mit den restlich noch vorhandenen Hydroxylgruppen unter vollständiger Vernetzung ausreagieren. (Aus einer sich lösenden Vernetzungsstelle entstehen zwei neue Querverbindungen).-

Die chemische und anwendungstechnische Durcharbeitung des neuen Kautschuk-ähnlichen Materials (interne Bezeichnung J-Gummi), das noch ungewöhnlich viel Variationsmöglichkeiten erlaubt, steht erst in ihren Anfängen. Seine Verarbeitung gestaltet sich gegenüber Kautschuk anscheinend erheblich einfacher, da der Polyester bei 60° zu einem dünnen Öl aufschmilzt, in das man in einer Mischschnecke oder in einem Kneter usw. ohne Schwierigkeiten bis zu 90% Füllstoffe usw. einarbeiten kann. Durch Zugabe von Isocyanaten hat man es nun in der Hand, zähflüssige Vorkondensate oder bereits Walzfelle herzustellen, die mastiziertem Kautschuk weitgehend ähneln. Die hervorstechendsten Eigenschaften des neuen Materials sind etwa folgende:

	Naturkautschuk			Buna S		J Gummi	
	100% Kautschuk	100% Kautschuk	100% Kautschuk	100% Kautschuk	100% Kautschuk	100% Kautschuk	100% Kautschuk
Reißfestigkeit $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$	275	220-250	210	50	175		
% Dehnung	520	250	570	950	545		
W. Dehnung in %	25	5	13,9	7	3		
Bruchdehnungsenergie $\frac{\text{cm}^2}{100}$	45	80	48	72	54-50		
25° 50'			50		00		
25° 15'			48		55		
25° 07'			07		00		
Struktur $\frac{\text{cm}^2}{100}$	31	10	10	4	9		
15° 13'			10		2		
Charakter $\frac{\text{cm}^2}{100}$	0,01		0,1		2,07		
145			175		119		
Dämpfung $\frac{\text{cm}^2}{100}$	15-10	12	18-20	13	12,1		
100°	15-20	8	18-20	8	8,1		
Streckverfestung auf der DVM-Messzelle (Gummipolym.)	Naturkautschuk siehe mit vs. Natur- kautschuk-Ergebnis	Buna S-Ergebnis mit 1:5 Buna-Ergebnis	J-Gummi- Ergebnis erfüllt				
Wasseraufnahmefähigkeit	257		310		110		

(Mittelwerte, keine Höchstwerte!)

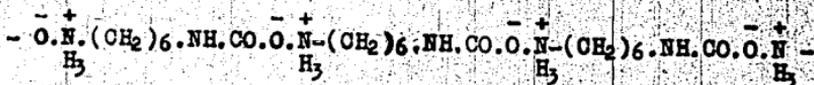
Bemerkenswert an dem J-Gummi ist seine Dämpfung, die bei ca. 80° praktisch gleich 0 wird. Das würde also bedeuten, dass ein Reifen aus diesem Material unabhängig von der Geschwindigkeit keine höheren Temperaturen als 70-80° annehmen kann und somit die aufgenommene Energie weitestgehend wieder abgibt. Dieses eigenartige Verhalten lässt ganz neue Möglichkeiten im Reifenbau voraussehen und würde ausserdem erhebliche Einsparungen an Treibstoff zur Folge haben. Das geringe Wasseraufnahmevermögen des J-Gummis, im Gegensatz zum hydrophoben Naturkautschuk und Buna machen die daraus gefertigten Schuhsohlen und wahrscheinlich auch Autoreifen absolut gleitsicher. - Wir haben vor kurzem in Leverkusen Polyoxyverbindungen nach einem anderen Aufbauprinzip hergestellt, das gestattet, I-Gummi sogar mit einer höheren Korbzähigkeit als die Buna herzustellen. -

Zur technischen Herstellung der Ausgangsmaterialien für die Diisocyanatchemie ist noch zu bemerken:

Die Produktionskapazität unserer Versuchsanlage für Hexamethyldiisocyanat nach unserem sogenannten Carbaminsäureverfahren beträgt z. Zt. 15 moto. Bis Mitte 1944 werden unsere Anlagen zur Herstellung von 70 moto Hexamethyldiisocyanat = 100 moto Polyurethane und ca. 50 moto Toluylendiisocyanat (= 150 moto Polystal) in Betrieb kommen.-

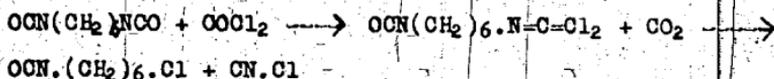
Das Betriebsverfahren ist ein Fließverfahren und wird folgendermassen ausgeführt:

In eine Lösung von Hexamethyldiamin in o-Oel wird im verbreiten Kessel Kohlensäure eingeleitet, wobei sich unter Erwärmung auf $\sim 90^{\circ}$ wahrscheinlich das Polycarbaminat



gallertartig abscheidet. Die Masse wird dann in einen $\frac{1}{2}$ A-Kessel gedrückt, mit Sole auf 0° heruntergekühlt und 2 Mol COCl_2 eingeleitet, wobei unter Carbaminsäurechloridbildung CO_2 entweicht. Hierauf lässt man das Ganze in einen dritten auf ca. 150° geheizten Kessel unter weiterer COCl_2 -Einleitung langsam einlaufen. Dabei entsteht unter starker HCl -Entwicklung das Diisocyanat. Nach etwa 20-stündiger Gesamtreaktionsdauer ist dann völlige Lösung eingetreten. Infolge der stark exotherm verlaufenden Carbonatbildung verläuft die Phasengeneinwirkung wesentlich milder, und es treten vor allen Dingen nicht die unerwünschten Polymerharnstoffbildungen ein. Die schwach bräunlich gefärbte o-Oel-lösung wird nun durch Ueberreissen des o-Oels und des Hexamethyldiisocyanats von den die Polymerisation des Isocyanates

stark beschleunigenden Rückständen befreit und anschliessend durch eine kontinuierliche Feindestillation zerlegt. Die Ausbeuten an reinem 100%igem Isocyanat betragen im Labor bis zu 88% und im Betrieb z. Zt. 70%. Wir hoffen jedoch, mit einer durchschnittlichen Betriebsausbeute von 85% d.Th. in Zukunft rechnen zu können, d.h. aus 100 kg Hexamethylen-diamin erhält man ca. 140 kg Hexandiisocyanat. Aus dem Rückstand lassen sich durch Verseifen mit Alkali noch ca. 5% Base zurückgewinnen. Als Nebenprodukt der COCl_2 -Einwirkung entsteht in Mengen von 5-7% das 1-Chlor-6-hexylisocyanat, wobei sich an einer N-haltigen Gruppe wahrscheinlich folgende Reaktion abspielt:



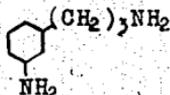
Das Chlorhexylisocyanat, das bei einer Grossfabrikation in beträchtlichen Mengen zwangsläufig anfällt, kann man mit guten Ausbeuten in

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ und in $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ überführen.-

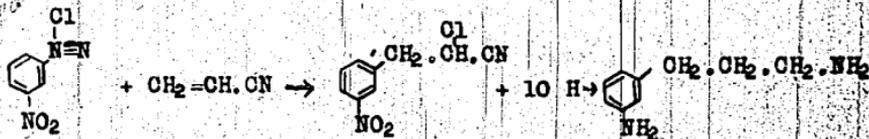
Die zur Isocyanatherstellung erforderliche Phosgenmenge beträgt ca. 130% d.Th. Die Wiedergewinnung des stark durch HCl und CO_2 verdünnten Phosgen geschieht durch Auswaschungen mit kaltem o-Oel.-

Weniger grosse Schwierigkeiten macht die Herstellung des Toluylen-diisocyanates, das durch direktes Phosgenieren der Base in o-Oel zunächst bei 0° , dann bei Siedehitze mit einer Ausbeute bis zu 90% d.Th. herzustellen ist.- Die fabrikatorische Darstellung dieser ausserst reaktionsfähigen Diisocyanate in höchster Reinheit ist als technische

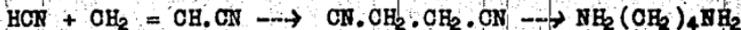
Leistung besonders zu werten. Die Herstellung der übrigen Di- und Triisocyanate schliesst sich eng an das Obengesagte an. Als Vorprodukte kommen in Frage das 1.4-Diaminobutan, das 1.6-Hexamethyldiamin, die aromatischen Diamine und das



Diesen Körper stellen wir her, indem wir die Diazoverbindung von Nitranilin auf Acrylnitril in acetonischer Lösung bei Gegenwart von Kupfersalzen einwirken lassen, wodurch interessanterweise eine direkte Kohlenstoffverknüpfung stattfindet (J 71 239). Durch anschliessende katalytische Reduktion entsteht dann obiges Diamin.

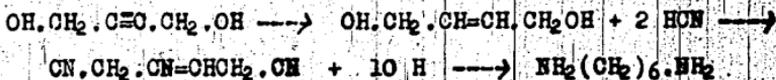


Die Herstellung des 1.4-Diaminobutans nach unserem neuen Verfahren aus Acrylnitril + Blausäure bei Gegenwart von KCN und anschliessender Hydrierung

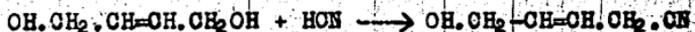


ist nun auch befriedigend durchgearbeitet, sodass man die Base mit 80% Ausbeute neben 15% Pyrrolidin erhält. Die Reindarstellung des 1.4-Butandiisocyanates bereitet z. Zt. noch Schwierigkeiten. Nebenbei sei erwähnt, dass es der Aceta jetzt gelungen ist, eine Faser aus einem Mischpolyamid aus Caprolactam und adipinsäurem Diaminobutan herzustellen, die

Man erhält so das Dihydroxymuconsäuredinitril mit ca. 70%iger Ausbeute.



Durch katalytische Hydrierung lässt sich dieses glatt in das 1.6-Hexamethyldiamin überführen. Die halbseitige Umsetzung mit Blausäure führt in die 5-Kohlenstoffreihe und in die Pyridinchemie.



Dieses neue Verfahren wird z. Zt. bei uns beschleunigt ausgearbeitet und dürfte somit das Hexdiamin um etwa eine Mark billiger als alle bisher in Vorschlag gebrachten Verfahren und vollsynthetisch aus Acetylen, Blausäure und Formaldehyd zugänglich machen. Es wird der gesamten Polyamidchemie noch grössere Chancen in der Zukunft geben.-

Ich glaube, Ihnen nun dargelegt zu haben, dass die Erwartungen, die wir vor 2 Jahren auf das Gebiet der Isocyanatchemie gesetzt haben, noch übertroffen worden sind und dass ich damals nicht zu viel gesagt habe, wenn ich behauptete, dass sich die Isocyanathetero-Polymerisationsmethode gleichberechtigt dem klassischen Polymerisations- und dem Kondensationsverfahren an die Seite stellen wird.-

Wenn Sie die Mengen an Isocyanaten zusammenrechnen, die für Fasern, Borsten, Leder, Follen, Lacke, Klebstoffe, Leichtstoffe, I-Gummi usw benötigt werden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Diisocyanatchemie für die I.G. Farbenindustrie zumindest die gleiche Bedeutung wie beispielsweise der Buna erlangen wird.-

22/18

3413