

Verwendung von Isocyanaten und ihren Additionsprodukten

Von FRITZ SCHMIDT

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Summary

Isocyanates are used in dyestuffs and as an ingredient of textile auxiliaries. On hides and skins, hexamethylene diisocyanate ensures excellent white tannage. The addition products of diisocyanates and bivalent alcohols are interesting thermoplastic materials which are used as fibres, films, and injection-moulded articles. Linear high-molecular polyester-polyurethanes serve the production of high-quality adhesives.

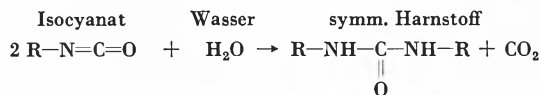
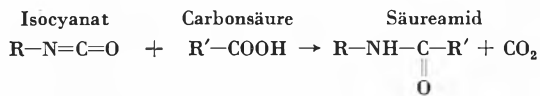
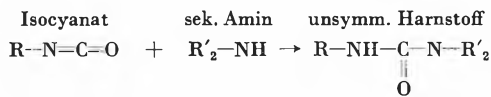
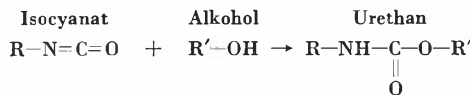
Polyisocyanates have gained considerable importance in the rubber field where they are used to promote adhesion to fabrics to be proofed as well as in rubber-to-metal bonding and to achieve other difficult bonds.

Crosslinked polyurethanes are obtained from di- or polyisocyanates in combination with linear or branched polyhydroxyl compounds. This ensures coating compositions of very high performance which can be adjusted to the particular application; the compositions are suitable for interior and exterior

finishes, as well as for stoving, electrical insulating and rubber finishes.

The most important and still increasing outlet for the polyaddition products of the isocyanates with polyhydroxyl-esters, -ethers and -thioethers are elastomers of flexible to rigid formulation and flexible or rigid foams for many applications, e.g. machinery components, household appliances, upholstery, etc.

Monoisocyanate wurden schon im Jahre 1848 von WURTZ entdeckt¹. Folgende grundlegende, sehr leicht verlaufende Reaktionen der Isocyanatgruppe wurden ebenfalls bereits von WURTZ beschrieben:



Die durch die Zwillingsdoppelbindung bedingte, an sich schon große Reaktionsfähigkeit der NCO-Gruppe kann vor allem durch folgende Katalysatoren noch zusätzlich bedeutend erhöht werden²:

1. Metallverbindungen, wie z. B. Eisen-acetylacetonat oder organische Zinn-Verbindungen.
2. Alkalisches reagierende Substanzen, wie z. B. Soda oder Natriumalkoholat.
3. Tertiäre Aminbasen oder Phosphine.

Dagegen wirken saure Substanzen reaktionsverzögernd.

Während dem jungen Chemiestudenten bis vor etwa zwanzig Jahren ein Isocyanat höchstens einmal während des organischen Praktikums beim sogenannten Hofmannschen Abbau der Säureamide begegnete, sind die Isocyanate dem Chemiker inzwischen wohlvertraute Substanzen geworden. Sie sind aus vielen Gebieten der Chemie nicht mehr wegzudenken und haben eine große technische Bedeutung erlangt.

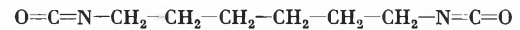
Ausgangspunkt für die Entwicklung einer ausgesprochenen «Isocyanat-Chemie» waren die Überlegungen und Versuche, die ab 1937 von OTTO BAYER³ und seinen

¹ A. WURTZ, *C. R. Acad. Sci.* 27 (1848) 242 und *Liebigs Ann. Chem.* 71 (1849) 328.

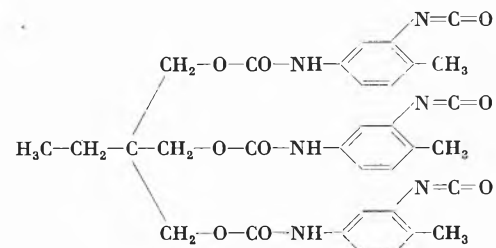
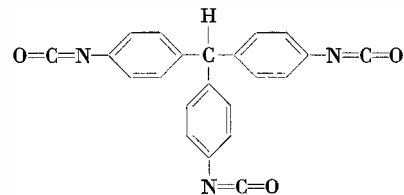
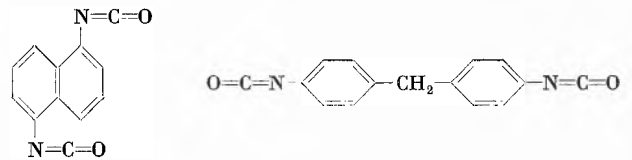
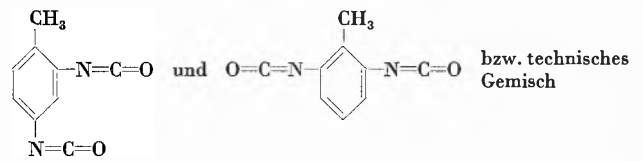
² S. PETERSEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562 (1949) 205.

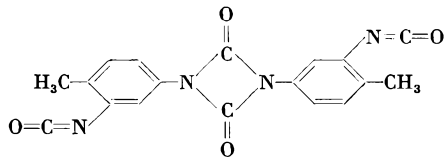
³ Vgl. das Übersichtsreferat von O. BAYER, *Angew. Chem.* 59 (1947) 257.

Mitarbeitern in Leverkusen zunächst mit dem Ziel an gestellt wurden, durch Polyaddition von Polyaminen oder Polyalkoholen an Polyisocyanate zu hochmolekularen Produkten zu gelangen. Zu diesem Zweck waren große Versuchsreihen zur Darstellung und Untersuchung der Brauchbarkeit Hunderter von Isocyanaten erforderlich, aus denen mit der Zeit die folgenden wichtigsten Vertreter hervorgingen; sie wurden unter der Sammelbezeichnung «Desmodur»[®] inzwischen allgemein bekannt.

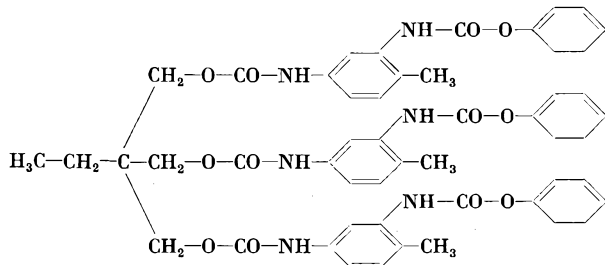


Hexamethylen-diisocyanat = Desmodur H





Dimerisiertes Toluylen-2,4-diisocyanat = Desmodur TT

Desmodur AP-stabil
(verkapptes Isocyanat oder Isocyanat-Abspalter)

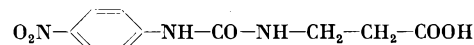
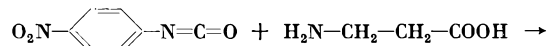
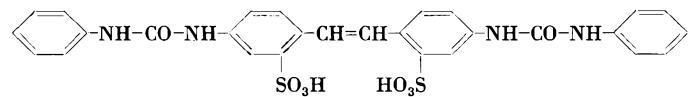
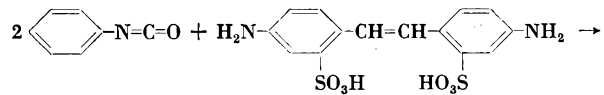
Neuerdings sind noch hinzugekommen Desmodur N, ein aliphatisches, wie Desmodur H lichtechtes Triisocyanat mit sehr niedrigem Dampfdruck, und das praktisch nicht vergilbende Desmodur RF sowie als weiterer Isocyanatabspalter Desmodur CT-stabil.

Die technische Herstellung all dieser Isocyanate geschieht heute in kontinuierlichen Verfahren durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden Aminbasen⁴.

Im Laufe der Jahre stellte sich nun heraus, daß die Isocyanate nicht nur für die Herstellung von Kunststoffen, sondern auch für zahlreiche andere Gebiete wertvolle Ausgangskomponenten darstellen, deren Schilderung ich vorwegnehmen möchte, um dann ihr Hauptanwendungsgebiet, das der Elastomeren und Schaumstoffe, eingehender zu behandeln.

Das schon lange als Reagenz verwendete *Phenylisocyanat* dient, an Diaminostilbendisulfosäure addiert, zur Herstellung optischer Aufheller für Papier⁵.

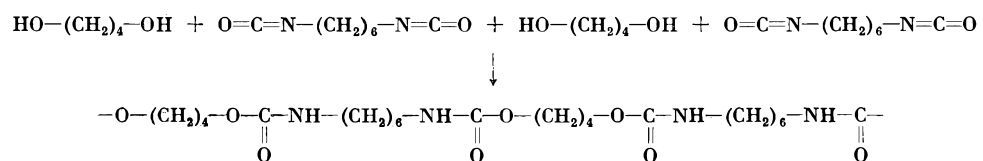
Die Einwirkung von 4'-Nitrophenylisocyanat auf β -Alanin führt zu einem Harnstoffderivat, dessen Natriumsalz eine Zeitlang als Süßstoff mit der 350fachen Süßkraft des Rohrzuckers interessant schien⁶.



*Stearylisocyanat*³ findet auf Grund seines langen Kohlenwasserstoffrestes im Gemisch mit bestimmten Wachsen als Hydrophobiermittel für Textilien Verwendung, wobei es offenbar nicht zu einer Reaktion mit den OH-Gruppen der Cellulose kommt, sondern nur eine Einlagerung von Distearylharnstoff stattfindet, welcher aus Wasser und Stearylisocyanat in der Cellulosemicelle entsteht.

Mit Diisocyanaten lassen sich Eiweißmaterialien, wie z. B. Gelatine oder Casein, vernetzen, d. h. härten. So gerbt *Hexamethyldiisocyanat*³ in kurzer Zeit auch tierische Häute in hervorragender Weise in neutralem Milieu zu rein weißem Leder von der Art des Sämischleders. Der Gerbprozeß beruht vermutlich auf der Einlagerung von höhermolekularen, füllenden Harnstoffen in die Blöße und auf einer Vernetzung über die Aminogruppen des Kollagens. Leider hat diese vorzügliche Art der Gerbung aus Preisgründen und wegen der auf Grund der Reizwirkung des Isocyanates auf die menschlichen Schleimhäute erforderlichen Vorsichtsmaßregeln bislang keine größere Anwendung gefunden.

Die Umsetzung von Hexamethyldiisocyanat mit 1,4-Butandiol, die zu einem linearen thermoplastischen Polyurethan führt, war der Ausgangspunkt aller Isocyanatarbeiten in Leverkusen mit dem Ziel, spinnbare, den CAROTHERSschen Superpolyamiden mindestens gleichwertige Synthefasern zu schaffen.



⁴ W. SIEFKEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562 (1949) 75.

⁵ S. PETERSEN, *Angew. Chem.* 61 (1949) 17.

⁶ S. PETERSEN und E. MÜLLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 81 (1948) 31.

Tatsächlich unterscheidet sich dieses Polyurethan von Nylon und Perlon vorteilhaft durch seine geringe Auf-

nahme von Wasser, das bei den Polyamiden als Weichmacher wirkt. Es wird daher gern für hochwertige Borsten verwandt, die bei Gegenwart von Wasser ihre Härte fast unverändert beibehalten. Auch für Folien, Textilfasern (Perlon U[®]) und hochwertige technische Spritzgußartikel (Durethan U[®]) wird es eingesetzt.

Eine erhebliche Bedeutung haben die Polyisocyanate in der Kautschukindustrie erlangt, wo sie vornehmlich für folgende drei Gebiete wichtig sind:

1. Das «Gummifreudigmachen» von Geweben, Reifencord usw., d. h. Errichtung einer «chemischen Brücke» zwischen Gummi und Faser.
2. Die Gummi-Metall-Bindung.
3. Kaltvulkanisierende Kautschukmischungen für Klebzwecke.

Die besten Ergebnisse werden hier mit Triisocyanaten, nämlich dem meist violett gefärbten Triphenylmethan-triisocyanat (Desmodur R) und dem praktisch farblosen Desmodur RF, erzielt, doch werden in letzter Zeit auch Diisocyanate, wie z. B. Diphenylmethandiisocyanat, allerdings mit wechselndem Erfolg, eingesetzt. Der Mechanismus der Reaktion zwischen Kautschuk und Isocyanat ist noch wenig geklärt. Man nimmt an, daß der in mastiziertem Kautschuk immer vorhandene geringe Sauerstoffgehalt in Form von Hydroxylgruppen zur Reaktion kommt und daß andererseits, z. B. bei der Gummi-Metall-Bindung, die immer vorhandene dünne Metalloxyhydrathaut mit den Isocyanatgruppen eine echte chemische Bindung eingeht. Andernfalls ist es kaum erklärlich, daß bei der Zerreißprüfung einer solchen Klebung im allgemeinen eher ein Materialbruch im Gummi als eine Lösung an der Klebefuge auftritt.

Diese Erfolge, die zuerst auf dem Gebiet der bis dahin schwierigen Buna-Haftung erzielt wurden, regten natürlich auch Versuche an, die Isocyanate ganz allgemein auf ihre Eignung als Klebstoffe durchzuprüfen⁷. Inzwischen haben sie sich auch auf diesem Gebiet, besonders in Form der «Zweikomponenten-Kleber» sehr gut eingeführt. Die Anwendung erfolgt im allgemeinen so, daß die Lösung von Kautschuk natürlicher oder synthetischer Herkunft in einem wasser- und alkoholfreien Lösungsmittel (Gummilösung) vor dem Gebrauch mit einer bestimmten Menge Isocyanat vermischt und dann aufgetragen wird. Das Isocyanat vernetzt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels den Kautschukfilm und verleiht ihm neben einer hohen Elastizität auch eine hohe Wärmestandfestigkeit bei erhöhter Haftung.

Durch vorsichtige Umsetzung von Diisocyanaten mit linearen, am Ende Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern in molarem Verhältnis erhält man höhermolekulare, lineare, feste Polyester-Polyurethane («Desmocol»[®]). Ihre farblosen Lösungen in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Estern oder Ketonen, lassen sich wie

Kautschuklösungen für das Kleben mit «momentaner Haftung» verwenden. Die Verbindungen erweichen in der Wärme und sind infolgedessen als Heißsiegelklebstoffe brauchbar. Durch Zusatz von Isocyanaten zur Klebstofflösung erreicht man wiederum eine Verbesserung der Festigkeit. Die Ausarbeitung derartiger, schon bei Zimmertemperatur «vulkanisierender» Kleber mit momentaner Haftung und hoher Wärmestandfestigkeit erlaubte erstmals die Fließbandproduktion von Schuhen ohne die bis dahin übliche Verwendung von «Nagel und Faden».

Für bestimmte Zwecke, wie z. B. den Flockdruck, werden auch einfache Polyester oder Polyäther in Kombination mit Polyisocyanaten als Kleber angewendet.

Wie schon erwähnt, stellte sich bei den Arbeiten zur Herstellung von Polyurethanen auf der Basis von Diisocyanaten und Glykolen sehr bald heraus, daß die Endprodukte infolge des hohen Isocyanatanteiles in vielen Fällen zu teuer kamen. Man beseitigte dieses Hemmnis durch eine «Streckung» der Hydroxylkomponente, indem man an Stelle eines einfachen Glykols mit niedrigem Molekulargewicht nunmehr je nach Verwendungszweck lineare bzw. auch mehr oder weniger verzweigte höhermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyester, später auch entsprechende Polyäther verwendet. Während sich z. B. für die Umsetzung von 90 g Butandiol (1 Mol) 174 g Toluylendiisocyanat (1 Mol) errechnen, sinkt die erforderliche Isocyanatmenge bei Ersatz des einfachen Glykols durch einen leicht und preiswert herzustellenden Polyester auf Basis von Adipinsäure oder Phthalsäure und Diol oder Triol vom Molekulargewicht 1800 theoretisch auf $\frac{1}{20}$, d. h. etwa 9 g.

Allerdings stellte sich bei diesen Versuchen zunächst heraus, daß man auf diese billige Weise zwar nicht mehr die oben geschilderten wertvollen Thermoplaste erhielt, dafür aber einen Weg zur Herstellung von hochwertigen, sogenannten Zweikomponentenlacken gefunden hatte. Im weiteren Verlauf baute sich dann auf dieser Entwicklung die Produktion von Elastomeren und Schaumstoffen auf Polyurethanbasis auf.

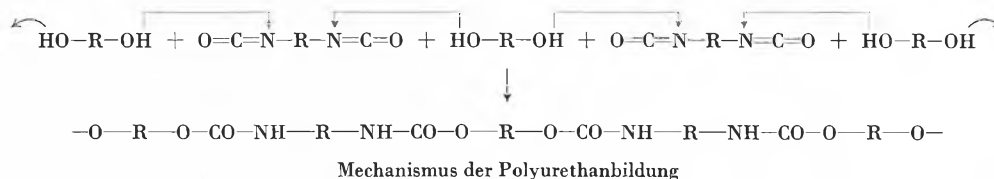
Es ist verständlich, daß sich durch Veresterung der verschiedensten Polycarbonsäuren mit den zahlreichen großtechnisch zur Verfügung stehenden Polyolen eine fast unbegrenzte Zahl von Hydroxylpolyestertypen darstellen läßt. Aus den langwierigen Untersuchungen haben sich schließlich eine Gruppe von brauchbaren linearen und verzweigten Polyestern herausgeschält, zu denen in neuerer Zeit auch noch eine Reihe von linearen und verzweigten Polyäthern auf der Basis von Äthylenoxyd und vornehmlich Propylenoxyd gekommen sind, die von den Bearbeitern in den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, den Sammelnamen «Desmophen»[®] erhielten.

Auf dem Lackgebiet kommen vornehmlich *verzweigte* Polyester zur Anwendung, die mit Desmodur L aushärten. Desmodur L ist infolge seines im Vergleich zu anderen Isocyanaten extrem niedrigen Dampfdruckes

⁷ Siehe hierzu A. HÖCHTLEN, *Kunststoffe* 40 (1950) 221 und ebenda 42 (1952) 303.

hier besonders geeignet, da es bei der Anwendung keine Belästigung (Schleimhautreizung) hervorruft. Ähnlich wie Desmodur L verhält sich auch das neuentwickelte Desmodur N, das im Gegensatz zu Desmodur L im Licht nicht vergilbende Lackfilme liefert. Durch Variation des

ren zu entwickeln, um den Gebrauch teurer Preßwerkzeuge zu vermeiden. Diesen Versuchen war aus verschiedenen Gründen kein besonderer Erfolg beschieden. Jedoch gelang es 1940 nach vielen Versuchen unter Anwendung des Isocyanat-Polyadditions-Verfahrens



Verzweigungsgrades der Polyester und der angewandten Isocyanatmenge lassen sich auf diese Weise Lacküberzüge der verschiedensten Härte, Elastizität und Abriebfestigkeit für Innen- und Außenanstriche sowie dehnbare Gummilacke, Lederlacke, Einbrenn- und Elektroisolerlacke (Drahtlacke) erzeugen. Für die letzteren wurden Desmodur AP- und CT-stabil entwickelt, die erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Phenol bzw. Kresol ihren Isocyanatcharakter offenbaren und mit dem gleichzeitig anwesenden Desmophen reagieren. Dieser Kunstgriff ist notwendig, um die Haltbarkeit der Lackansätze über lange Zeiträume zu gewährleisten. Im allgemeinen erfolgt die Anwendung der «Reaktionslacke» in einem organischen Lösungsmittel, doch ist es vor kurzem auch gelungen, für bestimmte Zwecke auf die Verwendung von Lösungsmitteln überhaupt zu verzichten, womit sich neue interessante Einsatzgebiete eröffnen.

Für die *Beschichtung von Geweben* aus Natur- und Chemiefasern haben sich mit Isocyanat modifizierte Polyester bewährt, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten und vor ihrer Anwendung mit Polyisocyanaten (Desmodur L) vermischt werden. Nach dem Auftrag auf das Gewebe findet durch Erhitzen auf etwa 100°C dann Vernetzung statt. Derartige Beschichtungen erweisen sich gegenüber anderen Kunststoffbeschichtungen durch ihre ausgezeichnete Haft- und Abriebfestigkeit, Kälte- und Wärmebeständigkeit und Resistenz gegen Öl bzw. Lösungsmittel überlegen.

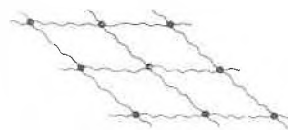
Die Kombination eines Polyesters mit einem Polyisocyanat in PVC-Streichmassen für die Beschichtung von synthetischen Fasern z. B. auf Polyamid- oder Polyesterbasis bewirkt eine erhebliche Verbesserung der sonst meist ungenügenden Haftung der PVC-Schichten auf den Kunstfasern. Die Trennfestigkeit, die ohne diesen «Haftvermittler» nur 0,4 bis 0,5 kp/cm Reißbreite beträgt, steigt durch die Verwendung der genannten Kombination im Grundstrich auf den 3- bis 10fachen Wert.

Natürlich wurde schon in den «Frühzeiten» der Isocyanatchemie versucht, hochvernetzte Kunststoffe bzw. Formteile auf Polyurethanbasis nach dem Gießverfah-

ren zu entwickeln, um den Gebrauch teurer Preßwerkzeuge zu vermeiden. Diesen Versuchen war aus verschiedenen Gründen kein besonderer Erfolg beschieden. Jedoch gelang es 1940 nach vielen Versuchen unter Anwendung des Isocyanat-Polyadditions-Verfahrens

auf verzweigte aliphatische Polyester harte Schaumstoffe und auch *elastische Massen* herzustellen, die aber wegen ihrer sehr geringen Kerbzähigkeit kein Interesse fanden. 1943 stellte man dann bei der Dynamit AG in Troisdorf fest, daß durch Addition von Diisocyanaten an ganz schwach vernetzbare, weitgehend lineare Polyester *Elastomere* entstehen, deren Kerbzähigkeit jedoch ebenfalls noch recht mäßig war. Unter der Bezeichnung «I-Gummi» kam ein Produkt in Erprobung, dessen Polyesterkomponente aus Adipinsäure, Glykol und sehr geringen Mengen Glycerin aufgebaut war.

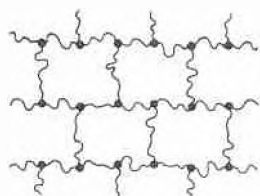
Man ging dann im folgenden von der Vorstellung aus⁸, daß bei Makromolekülen hohe Elastizität und hohe mechanische Beanspruchbarkeit nur dann gegeben sind, wenn – wie bei einer Spiralfederematratze – alle Federelemente gleich stark und regelmäßig angeordnet sind. Demnach würde das ideale gedehnte Kautschukmolekül die folgende Struktur haben:



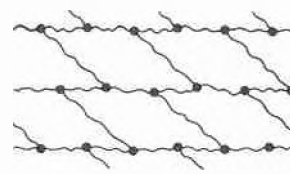
«Ideales Kautschuk-Molekül» gedehnt

Um nun diesem Idealmolekül möglichst nahe zu kommen, muß man von langen, an den Enden noch Hydroxylgruppen tragenden, rein linearen Polyesterketten ausgehen, mit deren Hilfe sowohl eine Kettenverlängerung als auch eine Verknüpfung der Ketten untereinander möglich ist. Außerdem müssen an den Knotenpunkten starre und raumfüllende Moleküle gewissermaßen als Abstandhalter eingebaut werden. Beim Anlegen einer Zugspannung verteilt sich diese dann *gleichmäßig* über das Gesamtmolekül – im Gegensatz zu dem *statistisch* vernetzten Kautschukvulkanisat oder dem «I-Gummi» – so daß auf diese Weise maximale mechanische Eigenschaften erzielt werden.

⁸ O. BAYER und E. MÜLLER, *Angew. Chem.* 72 (1960) 934.



Polyurethan-Elastomer ungedehnt



Polyurethan-Elastomer gedehnt

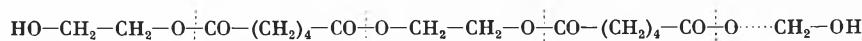
Die unter Verwendung von linearen Polyestern (aus Adipinsäure und Glykol) durch Umsetzung mit Naphthylen-1,5-diisocyanat erhaltenen kautschukelastischen Massen weisen hinsichtlich Kerbzähigkeit, Abrieb und Elastizität die besten Werte auf.

Diese neuartigen Elastomeren mit einem echten Vulkanisationseffekt haben sich mittlerweile unter dem Namen «Vulkollan»[®] bestens eingeführt. Die Spitzenprodukte übertreffen beste Naturkautschukvulkanisate in der Kerbzähigkeit bei etwa gleicher Elastizität und Shore-Härte. Sie besitzen eine ausgezeichnete Quell-

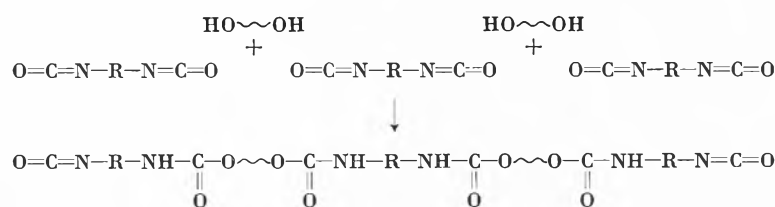
beständigkeit gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln und, was vor allem bemerkenswert ist, der Abrieb beträgt im günstigsten Falle nur $\frac{1}{10}$ von Naturkautschuk.

Welche chemischen Vorgänge spielen sich nun bei der Vulkollan-Herstellung ab?

Zunächst entsteht aus dem endständige Hydroxylgruppen enthaltenden Adipinsäureglykopolyester und dem im Überschuß vorhandenen Diisocyanat ein verlängerter Diisocyanatpolyester.



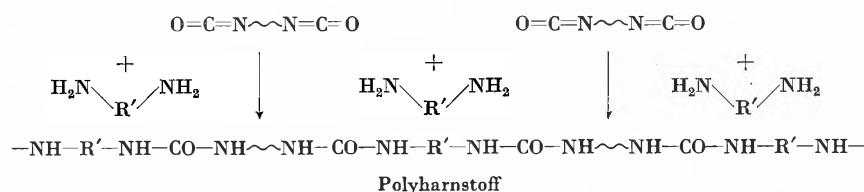
Adipinsäureglykopolyester (Mol.-Gew. 2000 bis 3000)



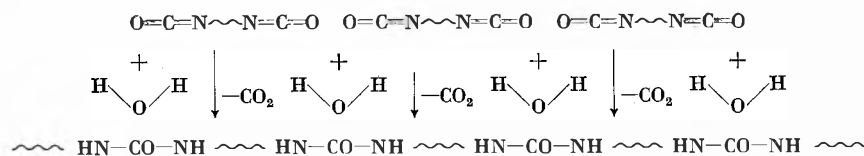
Diisocyanatpolyester



Dieses «verlängerte Diisocyanat» läßt sich im wesentlichen auf drei verschiedenen Wegen in ein vernetztes Makromolekül überführen:

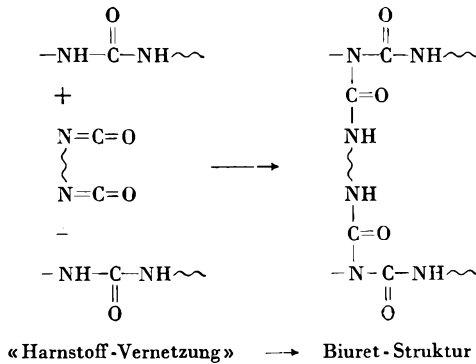


Polyharnstoff

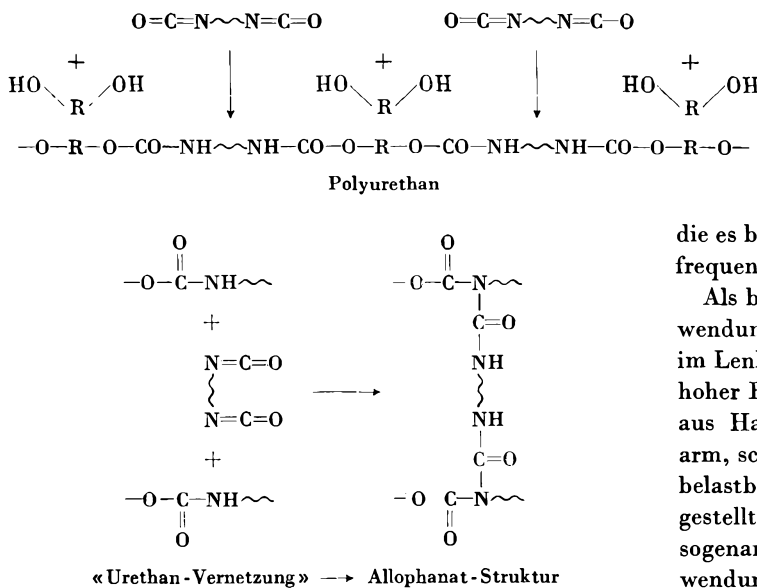


Polyharnstoff

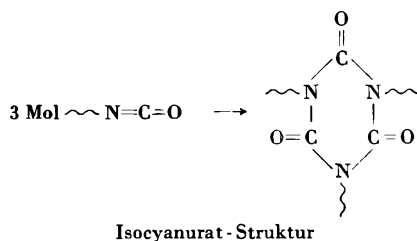
1. Durch Zugabe von aromatischen Diaminen oder Wasser entsteht daraus ein linearer *Polyharnstoff*, der sich an den Harnstoffgruppen mit unverbrauchtem «verlängertem Diisocyanat» unter *Biuret*bildung umsetzt, wodurch ein Netzwerk mit ungefähr gleichbleibender Maschenweite gebildet wird.



2. Unter Mitverwendung von Glykolen entstehen aus dem «verlängerten Diisocyanat» *Polyurethane*, die unter *Allophanat*bildung mit nicht umgesetztem Diisocyanatpolyester unter Vernetzung reagieren.



3. Mit Hilfe tertiärer Amine gelingt es schließlich, Isocyanatgruppen zu trimerisieren, wobei unter *Isocyanurat*bildung ebenfalls eine sehr starke Vernetzung zustande kommt.



Daneben gibt es noch zahllose Varianten, die aber nicht zu Produkten mit Spitzenwerten führen.

Eine wichtige Neuentwicklung stellt das sogenannte Hart-Vulkollan dar, das durch Reaktion eines linearen Polyesters mit einem großen Überschuß von Diisocyanat und nachfolgende Umsetzung dieses überschüssigen Diisocyanats mit einem Glykol entsteht. Man erhält so ein elastisches, vernetztes Polyesterpolyurethan, das noch zusätzlich echte Polyurethanbrückensegmente sozusagen als chemisch arteigenen Füllstoff enthält und in seiner Härte an andere harte Kunststoffe, wie z. B. Niederdruck-Polyäthylen, bei immer noch vorhandener hoher Elastizität heranreicht.

In ähnlicher Weise lassen sich Polyurethanelastomere statt auf der Basis von Polyestern auch aus Polyäthern oder Polythioäthern herstellen, die hydrolytischen Einflüssen besser widerstehen und deren Temperatureinsatzbereich bei allerdings geringeren mechanischen Werten weiter gespannt ist.

Drei Eigenschaften im wesentlichen sind es, die dem Vulkollan ein breites Anwendungsgebiet gesichert haben: Einmal besitzt es von allen bekannten Werkstoffen den höchsten *Verschleißwiderstand* oder, anders formuliert, den geringsten *Abrieb*. Zum anderen füllt das Vulkollan hinsichtlich seiner *Härte* die große Lücke zwischen den gummielastischen Stoffen und den ausgesprochen harten Thermoplasten, wie z. B. den Polyamiden. Aber im Gegensatz zu vielen thermoplastischen Kunststoffen wird es mit zunehmender Temperatur nicht weicher. Schließlich besitzt Vulkollan eine recht hohe *Dämpfung*, eine Eigenschaft,

die es besonders geeignet macht für die Absorption hochfrequenter Schwingungen.

Als besondere Einsatzgebiete sind zu nennen die Verwendung für Lager in der Automobilindustrie, speziell im Lenksystem, die Herstellung elastischer Kupplungen hoher Belastbarkeit sowie die Fertigung von Vollrädern aus Hartvulkollan. Derartige Räder laufen geräuscharm, schonen den Untergrund und sind dreimal stärker belastbar als Vollgummiräder. Ein besonders weich eingestelltes Polyurethanelastomeres findet in Form der sogenannten «Weichwalzenmasse» ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Druckwalzen im Druckereibedarf. Gegenüber Gummiwalzen besitzen diese Walzenmassen den Vorteil einer höheren Verschleißfestigkeit, glatterer Oberflächen sowie besserer Reinigungsmöglichkeit mit organischen Lösungsmitteln. In neuester Zeit werden Versuche zur Herstellung von Festtreibstoffraketen angestellt, bei denen der Antrieb aus einer brennbaren Mischung von etwa 80 Teilen Ammonperchlorat oder anderen festen Oxydationsmitteln und 20 Teilen Polyurethan als Bindemittel und gleichzeitig brennbarer Substanz erfolgt.

Eine wichtige Eigenschaft bei der Herstellung von Artikeln aus Polyurethanelastomeren ist die Gießfähigkeit der Ausgangsmischung, die es erlaubt, komplizier-

teste und größte Formteile herzustellen, was nach den üblichen Verfahren der Gummitechnik nicht immer möglich ist. Trotzdem bestand von seiten der Praxis auch der Wunsch nach einem anderen Verarbeitungsverfahren für elastische Polyurethane, das sich mehr an die konventionelle Kautschukverarbeitung anlehnt. Es wurden daher lagerfähige, noch plastische Addukte aus Polyester und einem Unterschub an Diisocyanat, berechnet auf die reaktiven Gruppen des Polyesters, hergestellt. In diese kann auf der Walze dimeres Toluylendiisocyanat eingemischt werden. Nach entsprechender Formgebung, z. B. durch Extrusion eines Schlauches, wird in einem Heizkessel mit trockener Heißluft unter Druck bzw. durch Ausheizen in einer Presse «vulkanisiert», wobei die Urethdiongruppen in zwei reaktionsfähige Isocyanatgruppen aufspalten und so eine Endvernetzung bewirken.

Eine weitere Möglichkeit der «Vulkanisation» von linearen, lagerfähigen, walzbaren Polyester- bzw. Polyäther-Polyurethanmassen besteht in der Vernetzung durch Peroxyde, die jedoch im allgemeinen schlecht zu steuern ist und sich statistisch entlang der ganzen Makromolekülkette vollzieht. Verwendet man aber bestimmte Isocyanate wie z. B. das Diphenylmethandiisocyanat zum Aufbau der Grundkette, dann findet die über Radikale verlaufende Vernetzung bevorzugt an der Methylengruppe des Diphenylmethanabschnittes statt, wodurch eine gleichmäßigere elastische Verknüpfung erreicht wird.

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Polyurethanelastomere führte zu Produkten, die keinerlei Zusätze mehr bedürfen und als Granulat nach den bekannten Methoden der Verarbeitung plastischer Massen z. B. unter der Presse oder in Spritzgußmaschinen zu harten, dabei aber zäh-elastischen Artikeln verformt werden können.

Wie schon eingangs erwähnt, reagieren zwei Isocyanatgruppen mit einem Molekül Wasser unter Bildung eines Harnstoffderivates, wobei ein Mol Kohlendioxyd frei wird. Von dieser nun schon seit der Entdeckung der Isocyanate im Jahre 1848 her bekannten Reaktion wird seit etwa zehn Jahren in großem Umfang zur Herstellung von Schaumstoffen auf Polyurethanbasis Gebrauch gemacht. Dabei benutzt man das sich entwickelnde Kohlendioxyd als Treibmittel, um das bei der gleichzeitig ablaufenden Vernetzungsreaktion zwischen Polyisocyanaten und Polyhydroxyverbindungen entstandene Maschenwerk aus Polyurethan- bzw. Polyharnstoffketten zu einem Schaumgebilde aufzutreiben. Schaumstoffe auf dieser Basis sind seit langem unter dem Namen «Moltopren»[®] und anderen Bezeichnungen im Handel.

Die derzeitige Produktionskapazität in der Welt für die Ausgangsmaterialien dieser Schaumstoffe, d. h. Isocyanate + hydroxygruppenhaltige Polyester und neuerdings auch Polyäther dürfte etwa 10 000 bis 15 000 moto betragen. Die hiermit erzeugten Schäume nehmen bei

einem mittleren Raumgewicht von 25 kg/m³ ein Volumen von 600 000 m³ ein. Das entspricht einem Würfel von etwa 85 m Kantenlänge oder, um einen anderen Vergleich zu geben, einem 400 m hohen Hochhaus, das 60 m lang und 25 m breit ist.

Die Ausarbeitung dieses modernsten Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung weich-flexibler, halbharter und harter Schaumstoffe im großtechnischen Maßstab erfolgte in langjährigen Arbeiten der Anwendungstechnischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer und neuerdings auch bei anderen Firmen. Hinzugekommen sind in den letzten Jahren Verfahren, die auch ein nahezu verlustfreies Schäumen an Baustellen, Schiffswerften, Fahrzeugfabriken, bei der Kühlschrankschrankherstellung oder bei der Rohr- und Behälterisolierung gestatten.

Die kontinuierliche Herstellung von Schaumstoffblockware erfolgt heute auf Maschinen, bei denen auf der Basis des Verdüsungsprinzips drei Komponenten – Isocyanat, Polyhydroxyverbindung, Aktivatorgemisch – unter hohem Druck in eine Mischkammer eingedüst und dort mittels eines schnell laufenden Rührers vermischt werden⁹.

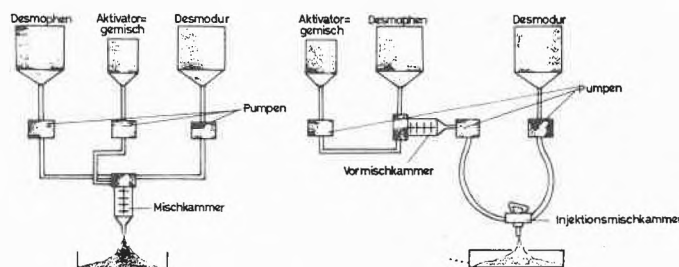


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Verdüsungssysteme zur kontinuierlichen (links) und intermittierenden (rechts) Schaumstoffherstellung

Für eine intermittierende Fertigung sind diese Maschinen nicht geeignet, da wegen des relativ großen Mischkammervolumens zu große Verluste beim häufigen Anhalten und Wiederanfahen der Apparatur auftreten.

Diesen Nachteil weisen die intermittierend dosierenden und daher weitgehend verlustfrei arbeitenden Maschinen nicht auf. Hier wird nach dem Zweikomponentensystem zunächst das Polyester- (oder Polyäther-) Aktivatorgemisch in einer «Vormischkammer» gemischt und dann mit dem Isocyanat (als Zweitkomponente) in eine Kleinstinjektionskammer von 0,5 bis 1,0 cm³ Inhalt eingespritzt und somit das reaktionsfähige Gemisch hergestellt. Die Mischeinrichtung, d. h. die Kleinstinjektionskammer, ist in einer Handdüse untergebracht, die mit bis zu 30 m langen Druckschläuchen an das Förderaggregat angeschlossen ist. Die ganze Apparatur läßt sich fahrbar installieren und gestattet somit eine Direktverschäumung am in Frage stehenden Objekt, wobei durch die lange Schlauchleitung zusätzlich ein großer Aktionsradius am Verschäumungsort selbst gegeben ist.

⁹ F. BROCHHAGEN, *Kunststoffe* 51 (1961) 246.

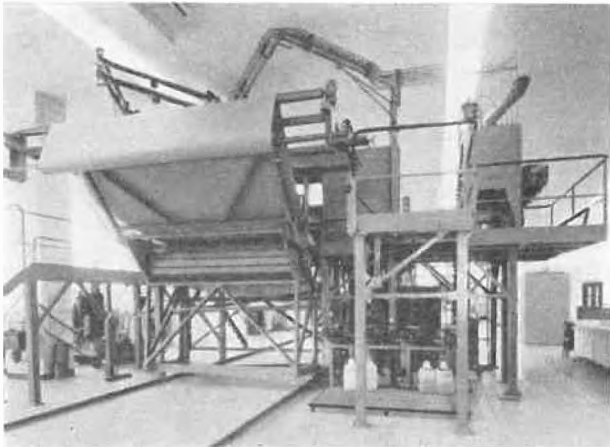


Abb. 2. Vorderansicht der Verdüsungsmaschine UBT 65 zur kontinuierlichen Herstellung von Schaumstoffblockware

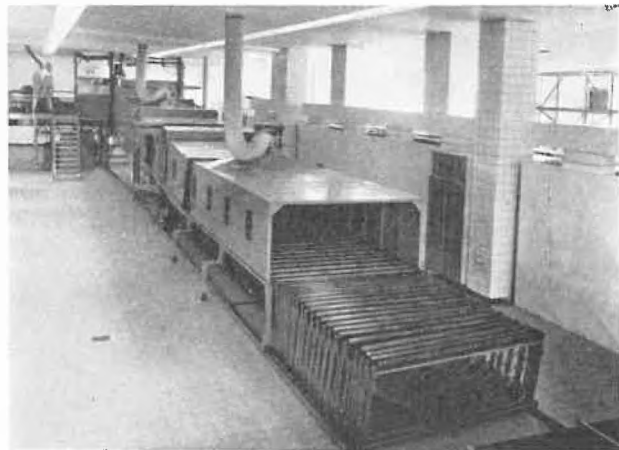


Abb. 3. Rückansicht der Verdüsungsmaschine UBT 65

Durch die Vielzahl der heute zur Verfügung stehenden Desmodur- und Desmophen-Typen lassen sich die Elastizität und Härte der Schäume weitgehend variieren. Bei den sogenannten Weichschäumen, die fast ausschließlich offene Zellen besitzen, besteht hinsichtlich der Elastizität und Stauchhärte ein wesentlicher Unterschied zwischen Schäumen auf Polyäther- und Polyesterbasis. Während die Elastizität des Polyätherschaumes höher ist als die des Estermaterials – womit gleichzeitig eine geringere Dämmung verbunden ist – liegt die Stauchhärte niedriger, d. h. die Weichheit ist höher und die Tragfähigkeit geringer.

Weichschäume werden heutzutage auf vielen Gebieten eingesetzt. An erster Stelle ist hier zu nennen die Verwendung auf dem Polstersektor, dann folgen Matratzen, speziell solche auf Polyätherbasis, und Haushaltartikel, wie Schwämme, Badematten, Teppichunterlagen, der Einsatz auf dem Verpackungssektor und dergleichen mehr. In der Automobilindustrie finden formgeschäumte Polster, Armstützen und gepolsterte Sicherheitsarmaturenbretter aus Weichschaum Verwendung.

Beim Hartschaum wäre noch hervorzuheben, daß man durch Anwendung spezieller Treibmittel mit besonders niedriger Wärmeleitfähigkeit einen günstigen Isolationseffekt erzielt, der es z. B. bei der Kühlschrankschäumung gestattet, die Dicke der Isolierschicht zu senken und damit zusätzlich Kühlraum zu gewinnen. Neben dem Einsatz als Isoliermaterial kommt dem Hartschaum neuerdings steigende Bedeutung als Konstruktionselement zu. So stellt man heute hochbeanspruchbare Leichtbau-Verbundkonstruktionen her, die nach Art der Sandwich-Bauweise aus Deckschichten aus Metall oder Kunststoff und einem Kern aus zelligem Material be-

stehen. In einer vorgefabrizierten Hohlkonstruktion (Rahmen und beidseitige Deckschicht) läßt sich der Schaumstoff auf ein Raumgewicht von etwa 100 kg/m^3 verdichten, wodurch ein statisch hochwertiges Bauelement geschaffen wird, das für Fassaden, Zwischenwände, selbsttragende Dachplatten oder Türen Verwendung findet.

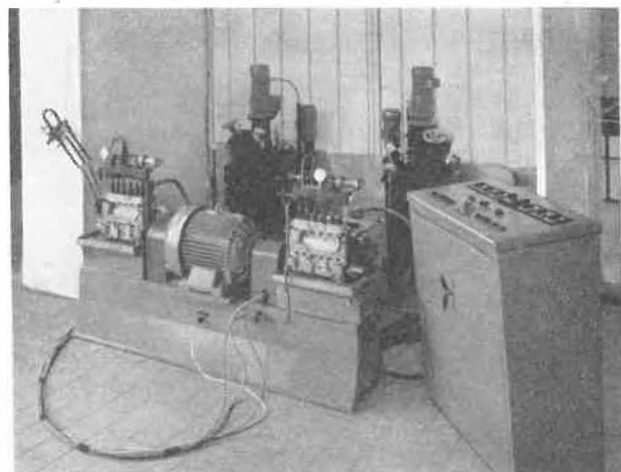


Abb. 4. Intermittierend arbeitende Verdüsungsmaschine H 100 K

Es ist verständlich, daß so interessante und vielseitig einsetzbare Substanzen, wie es die Polyisocyanate und ihre Polyadditionsprodukte sind, bald in Wissenschaft und Technik weltweites Interesse fanden. Heute wird in vielen Ländern über die Isocyanat-Polyaddition gearbeitet, und zahlreiche Produktionsstätten für Isocyanate, Polyester und Polyäther bzw. Polyurethane aller Art sind entstanden.