



11

628 334

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ Gesuchsnummer: 6787/76

⑬ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑫ Anmeldungsdatum: 31.05.1976

⑭ Erfinder:  
Dr. Marcel Petinaux, Krefeld 1 (DE)  
Dr. Dieter Dieterich, Leverkusen 1 (DE)  
Dr. Peter Markusch, Köln 80 (DE)

⑭ Patent erteilt: 26.02.1982

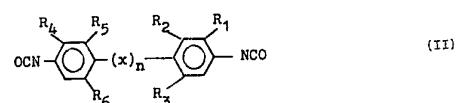
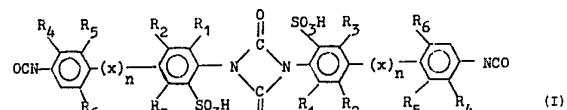
⑮ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich⑮ Patentschrift  
veröffentlicht: 26.02.1982

## ⑯ Verfahren zur Herstellung aromatischer Uretdion-diisocyanat-disulfonsäuren sowie deren Verwendung.

⑰ Aromatische, in der Regel kristallisierte Uretdion-diisocyanat-disulfonsäuren erhält man in glatter, nahezu quantitativer Reaktion durch Umsetzen von Diisocyanaten der Formel II mit reinem, verdünnten oder komplex gebundenem Schwefeltrioxyd unter Bildung wohldefinierter Verbindungen der Formel I durch Sulfonierung und Dimerisierung.

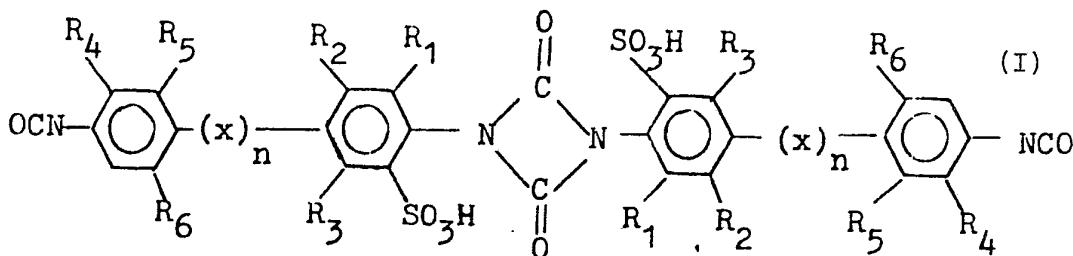
In den Formeln haben die Symbole die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die erhaltenen Verbindungen eignen sich als Reaktionspartner für Polyole und/oder Polyamine zum Aufbau von urethan- bzw. harnstoffhaltigen Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung aromatischer Uretdion-diisocyanat-disulfonsäuren.



worin

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$  für Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy stehen,

wobei  $x-O-, C=O, SO_2, R_7-C-R_8$  oder  $-CH=CH-$  bedeutet,

$R_7$  und  $R_8$  für Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom für Cyclohexylenid stehend, und

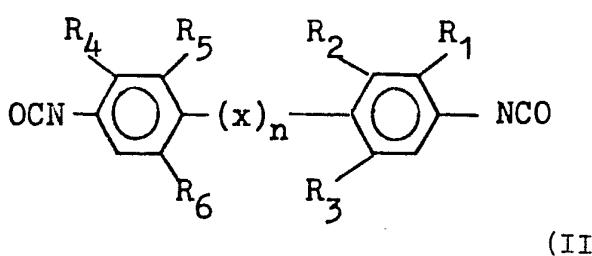
$n$  0 oder 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass ein Diisocyanat der Formel

<sup>15</sup> erhaltenen Verbindungen der Formel I zur Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen als Reaktionspartner von Polyolen.

4. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Verbindungen der Formel I zur Herstellung von Polyharnstoffen als Reaktionspartner von Polyaminen.

<sup>20</sup> 5. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Verbindungen der Formel I zur Herstellung von Polyurethanpolyharnstoffen als Reaktionspartner von Polyolen und Polyaminen.

<sup>25</sup>



mit Schwefeltrioxid in wasserfreien, gegenüber  $SO_3$  und Isocyanatgruppen inerten Lösungsmitteln im Temperaturbereich von  $-30^{\circ}C$  bis  $+100^{\circ}C$  umgesetzt wird.

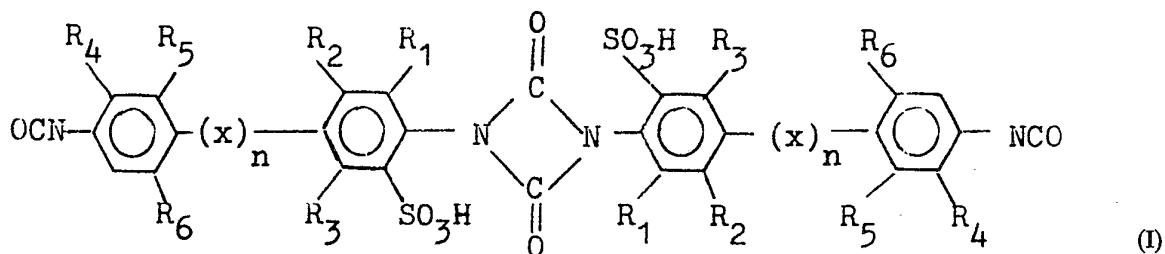
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit durch inertes Gas verdünntem gasförmigen  $SO_3$  erfolgt.

3. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1

<sup>30</sup> Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung aromatischer Uretdiondiisocyanat-disulfonsäuren sowie ihre Verwendung als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen.

<sup>35</sup> Aromatische Diisocyanate mit Sulfonsäuregruppen sind bekannt (DT-OS 1 939 911). Durch Reaktion von Toluylen-diisocyanat und Schwefeltrioxid erhält man beispielsweise ein kristallisiertes hochschmelzendes Produkt, welches sich in Natronlauge unter rascher Reaktion löst und das man beispielsweise zur Herstellung von anionischen PU-Dispersionen einsetzen kann. Aus der DT-OS 2 227 111 ist ferner bekannt, dass man Sulfonsäure- und/oder Sulfonatgruppen aufweisende Polyisocyanate, die neben anderen Reaktionsprodukten auch Uretdion-Derivate aufweisen, durch Sulfonierung von flüssigen Mehrkomponenten-Gemischen aromatischer Polyisocyanate gewinnen kann (vgl. hierzu auch DT-OS 2 359 614 und 2 359 615).

<sup>40</sup> Es wurde nun gefunden, dass man aromatische 4-Kern-Uretdion-diisocyanat-disulfonsäuren der allgemeinen Formel



in welcher

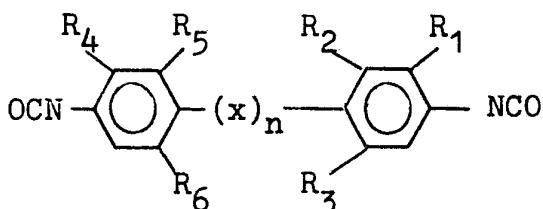
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  und  $R_6$  ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Äthyl- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe darstellt,

wobei  $x$  für  $-O-$ ,  $C=O$ ,  $SO_2, R_7-C-R_8$  oder  $-CH=CH-$  steht,

$R_7$  und  $R_8$  ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl- oder gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom eine Cyclohexylenidgruppe bedeutet, und

$n$  0 oder 1 bedeutet, im allgemeinen als kristallisierte Pulver

<sup>60</sup> erhält, wenn man ein ins besondere festes Diisocyanat der allgemeinen Formel



in welcher R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, n und x die oben angegebene Bedeutung haben, mit Schwefeltrioxid in wasserfreiem, gegenüber SO<sub>3</sub> und Isocyanatgruppen inertem Lösungsmittel im Temperaturbereich von -30 °C bis +100 °C sulfoniert.

Die erhaltenen Verbindungen sind neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schliesslich auch die Verwendung der genannten neuen Uretdion-diisocyanat-disulfonsäuren als Reaktionspartner für gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen nach dem an sich bekannten Isocyanat-Polyadditionsverfahren.

Es ist ausserordentlich überraschend, dass beim erfindungsgemässen Verfahren die Uretdion-Bildung quantitativ im sauren Medium unter Sulfonierungsbedingungen erfolgt, da die bisher bekannten Isocyanat-Dimerisierungen laut Literatur (High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seite 91) unter basischen Reaktionsbedingungen bzw. spezifischer Phosphin-Katalyse vor sich gehen. Weiter ist bemerkenswert, dass ausgehend von Diisocyanaten sich definierte, einen Uretdion-Ring aufweisende Diisocyanat-disulfonsäuren bilden und keine höhermolekularen Polyuretdione, wie sie aus entsprechenden Diisocyanaten unter Phosphinkatalyse entstehen. Wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Ausführungsbeispiele) hervorgeht, stehen die Sulfonsäuregruppen in den erfindungsgemässen Verbindungen ausschliesslich in ortho-Stellung zu den NCO-Gruppen, die in den erfindungsgemässen Produkten die Uretdiongruppe bilden. Infolgedessen werden nur zwei der insgesamt vorhandenen vier aromatischen Kerne selektiv sulfoniert. Insgesamt ist das erfindungsgemäss Verfahren überraschend, da in einer Reaktionsstufe gleichzeitige selektive Sulfonierung an einem der beiden aromatischen Kerne und selektive Dimerisierung der nachbarständigen NCO-Gruppe stattfinden.

Aus der DT-OS 2 227 111 war es zwar schon bekannt, dass bei der Teil-Sulfonierung flüssiger aromatischer Polyisocyanate zu flüssigen, nicht näher charakterisierten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyisocyanaten auch Uretdion-Gruppen gebildet werden, welche im IR-Spektrum zu erkennen sind.

Daraus konnte indessen nicht abgeleitet werden, dass bei der stöchiometrischen Sulfonierung eines 4,4'-Diisocyanat-2-Kern-Aromaten eine definierte Uretdion-Sulfonsäure gebildet wird.

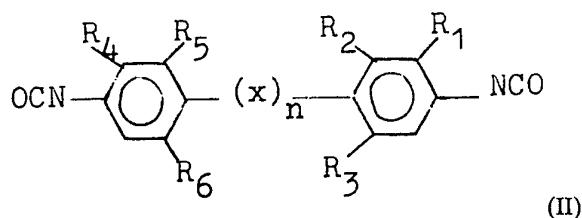
Auffallenderweise wird selbst bei der Sulfonierung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, einer Verbindung, die bekanntermassen zwei NCO-Gruppen gleicher und ausgeprägter Reaktivität enthält, praktisch ausschliesslich die Mono-uretdion-disulfonsäure gefunden. Die an sich thermodynamisch mögliche Dimerisierung eines sulfonierte Diisocyanats mit einem nicht sulfonierte Diisocyanat tritt nicht ein. Der zweite, eine NCO-Gruppe tragende aromatische Kern, wird weder sulfoniert noch dimerisiert.

Die Sulfonierung kann mit freiem SO<sub>3</sub> oder mit organischen Verbindungen, in denen SO<sub>3</sub> additiv gebunden ist, unter Ausschluss von Wasser, ausgeführt werden. Das SO<sub>3</sub> kann in flüssiger – oder in gasförmiger, z.B. mit Stickstoff verdünnter – Form eingesetzt werden.

Als organische Verbindungen, in denen SO<sub>3</sub> additiv gebunden ist, seien vorzugsweise Pyridin-SO<sub>3</sub>, Dioxan-SO<sub>3</sub>, Tetrahydrofuran-SO<sub>3</sub>, Äther-SO<sub>3</sub>, Dimethylformamid-SO<sub>3</sub> genannt. Bevorzugt wird jedoch die Sulfonierung mit gasförmigem, in einem Stickstoffstrom verdünntem SO<sub>3</sub> ausgeführt.

Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemäss Verfahren sind ferner die Isocyanate der Formel

3



in welcher

<sup>10</sup> R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, n und x die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen sind Diisocyanate der genannten Formel, in welcher R<sub>1</sub> und R<sub>4</sub> für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> für Wasserstoff, x für eine Methylen-Brücke und n für 1 steht.

Beispiele derartiger Diisocyanate sind 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-bzw. 2,2'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 2,5,2',5'-Tetramethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, <sup>20</sup> 3,3'-Dichlor-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-dimethylmethan, 4,4'-Diisocyanato-benzophenon, 4,4'-Diisocyanato-diphenylsulfon, 4,4'-Diisocyanato-diphenyläther, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dibrom-diphenylmethan, <sup>25</sup> 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diäthyl-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-äthylen-(1,2).

Die in Frage kommenden Lösungsmittel müssen sowohl gegenüber SO<sub>3</sub> als auch gegenüber den Diisocyanaten unter den Reaktionsbedingungen chemisch inert sein. Bevorzugt sind halogenierte oder nitrierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dichloräthan, Tetrachlорathan, Methylchlorid, Chloroform, Fluortrichlormethan, Nitromethan, Nitrobenzol oder Äther, wie z.B. Dioxan, THF oder Pyridin oder auch Schwefeldioxid.

Die Umsetzung wird vorzugsweise im Molverhältnis Diisocyanat/SO<sub>3</sub> wie etwa 1:1 bis 1:1,4 durchgeführt. Man kann auch einen höheren Überschuss an SO<sub>3</sub> einsetzen, ohne dass der Reaktionsablauf sich wesentlich ändert. Auch kann man mit einem Unterschuss SO<sub>3</sub> arbeiten und das nicht umgesetzte Diisocyanat zurückgewinnen oder bei kontinuierlicher Verfahrensweise im Kreislauf führen.

<sup>40</sup> Das erfindungsgemäss Verfahren wird bei Temperaturen zwischen -30 °C und +100 °C, vorzugsweise -10 °C und +30 °C, besonders bevorzugt -5 °C und +10 °C durchgeführt. Hierbei wird bevorzugt das Diisocyanat in wasserfreien Lösungsmitteln vorgelegt und das in einem Stickstoffstrom verdampfte SO<sub>3</sub> auf die Oberfläche der gut gerührten Mischung aufgeleitet, wobei die Temperatur vorzugsweise durch Kühlung innerhalb der genannten bevorzugten Bereiche gehalten wird. Die erfindungsgemäss Uretdione fallen als weisse oder rosa gefärbte, in organischen Lösungsmitteln unlösliche, feste und vorzugsweise pulverförmige kristalline Produkte aus. Sie besitzen im allgemeinen keinen Schmelzpunkt und gehen glatt in verdünnter Lauge unter Zersetzung in Lösung. Auch durch Vereinigen einer Lösung des Ausgangs-Diisocyanats und einer Lösung von SO<sub>3</sub> oder dessen Addukten kann die Sulfonierung bewerkstelligt werden.

Die verbleibenden Mutterlaugen können für weitere Reaktionsansätze wiederverwendet werden.

Als Diisocyanate reagieren die neuen Substanzen erwartungsgemäss bei erhöhter Temperatur, nach dem bekannten Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, mit z.B. Glykolen, Polyaminen, höhermolekularen Polyolen, wie z.B. Polyäthern oder Polyester, zu den entsprechenden Polyurethanen oder Polyharnstoffen bzw. Polyurethanpolyharnstoffen. Durch die Anwesenheit je einer Sulfonsäuregruppe pro Mol eingesetztem Diisocyanat sind die Isocyanato-uretdione praktisch völlig untoxische Produkte, welche auch beim Abbau von daraus aufgebauten Polymeren wieder untoxische Substanzen (Aminosulfonsäuren)

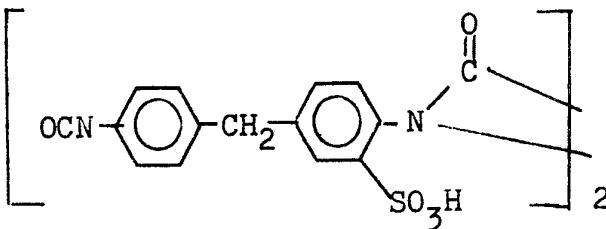
liefern. Ferner weisen die Produkte keinen messbaren Dampfdruck auf. Die erfundungsgemäßen Isocyanato-uretdione sind dadurch als physiologisch einwandfreie Diisocyanate vielseitig anwendbar, z.B. als Aufbaukomponenten im Rahmen des Diisocyanatpolyadditionsverfahrens, als Vernetzer, zur Herstellung von Polyisocyanuraten, Polycarbodiimiden, Polyimiden oder Polyhydantoinen. Infolge ihres stark polaren bzw. ionischen Charakters eignen sich die Uretdion-diisocyanate gemäß vorliegender Erfindung insbesondere zum Aufbau wasserlöslicher bzw. wasserdispersierbarer Polyurethane und Polyurethanharne-  
stoffe.

Die Uretdion-diisocyanate eignen sich als solche wie auch in Form ihrer Reaktionsprodukte beispielsweise zur Herstellung von Bindemitteln und Imprägniermitteln, insbesondere für anorganische bzw. mineralische Substrate, sowie zum Aufbau von physikalisch vernetzten Ionomeren, sowie Kationenaustauschern und Membranen. Ferner lassen sich durch Vermischen der erfundungsgemäßen Uretdion-diisocyanate mit HO-Gruppen aufweisenden Verbindungen lagerstabile Plastiole herstellen, die bei Temperaturen über 100 °C aushärten.

### Beispiel 1

500 g (2 Mol) 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan werden in 1000 ml 1,2-Dichloräthan gelöst. An der Oberfläche dieser kräftig gerührten Lösung wird bei -5 bis 5 °C ein SO<sub>3</sub>/Stickstoffstrom zugeleitet, der durch Verdampfen bei 130 °C von 101 ml (2,4 Mol) frisch destilliertem SO<sub>3</sub> in einem Stickstoffstrom gewonnen wird. Die Stickstoffmenge wird so geregelt, dass kein SO<sub>3</sub> mehr aus dem Reaktionsgefäß austritt. Man röhrt so lange nach, bis die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wonach abgesaugt wird.

Man erhält 470 g (Ausbeute: 71% der Theorie) des Uretdions



als rosa gefärbtes Pulver. Fp. >280 °C unter Zers.

	C%	H%	N%	O%	S%
berechnet:	54,5	3,0	8,5	24,3	9,7
gefunden:	53,8	3,4	8,6	23,9	10,1

IR-Spektrum: 2275 cm<sup>-1</sup> (intensiv) -NCO-Bande  
1790 cm<sup>-1</sup> (intensiv und breit) -Uretdion-Bande  
1180 cm<sup>-1</sup> (breit) -SO<sub>3</sub>H-Bande

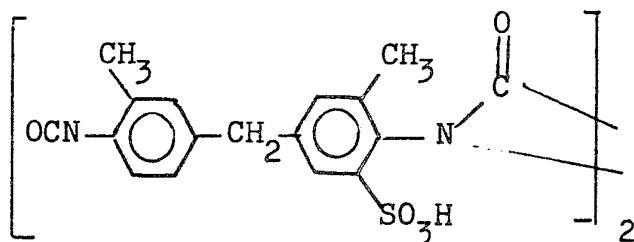
Die IR-Bande bei 1790 cm<sup>-1</sup> beweist die Anwesenheit einer SO<sub>3</sub>H-Gruppe in ortho-Stellung zur Uretdion-Gruppe, da die Uretdion-Bande bei in ortho-Stellung unsubstituierten Uretdionen normalerweise bei ca. 1765 cm<sup>-1</sup> liegt. Die angegebene Konstitution wurde im übrigen auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen erhärtet: durch Behandlung mit deuterierter verdünnter Lauge, geht das Reaktionsprodukt unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Lösung. Das unter diesen Bedingungen gebildete Sulfanilsäure-Derivat weist zwischen 6,75 und 7,50 ppm ein charakteristisches aromatisches Protonen-Resonanz-Spektrum für 1,2,4-triisotertiarierte Benzol-Ringe enthaltende Strukturen auf. Das durch Integration der Signale ermittelte Verhältnis zwischen Aromaten-Protonen und aliphatischen -CH<sub>2</sub>-Protonen ist 7/2. Somit ist bewiesen, dass sich die -SO<sub>3</sub>H-Substituenten in ortho-Stellung zur Uretdion-Gruppe

befinden und dass jeweils nur 1 Kern des Ausgangs-Diisocyanat sulfoniert worden ist.

### Beispiel 2

69,5 g (1/4 Mol) 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan werden in 300 ml 1,2-Dichloräthan analog der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise mit 11 ml (≈ 1/4 Mol) SO<sub>3</sub> umgesetzt.

Man erhält das Uretdion-Derivat



als rosa gefärbtes Pulver; Ausbeute: 50% der Theorie; Fp. >280 °C unter Zers.

	C%	H%	N%	O%	S%
berechnet:	57,0	3,9	7,8	22,3	9,0
gefunden:	56,2	4,2	7,2	22,6	9,5

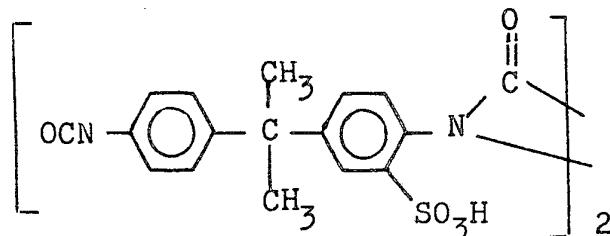
IR Spektrum: 2280 cm<sup>-1</sup> (intensiv) -NCO-Bande  
1170 cm<sup>-1</sup> -(intensiv) -Uretdion-Bande  
1185 cm<sup>-1</sup> -SO<sub>3</sub>H-Bande.

Die Lage der Uretdion-Bande bei 1770 cm<sup>-1</sup> entspricht sehr gut der in Beispiel 1 diskutierten Verschiebung der Uretdion-Bande durch die ortho-ständige Sulfansäuregruppe, wobei im hier vorliegenden Fall diese Bandenverschiebung durch die ebenfalls vorliegende ortho-ständige Methylgruppe teilweise kompensiert wird.

NMR-Spektrum: Signale zwischen 6,80 und 7,60 ppm: aromatische Protonen;  
Integration: 5 Protonen Signal bei 3,60 ppm: CH<sub>2</sub> Gruppe;  
Integration: 2 Protonen Signal bei 2,10 ppm: CH<sub>3</sub> Gruppen;  
Integration: 6 Protonen

### Beispiel 3

Nach dem gleichen in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden 69,5 g (1/4 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dimethyl-diphenylmethan gelöst in 300 ml 1,2-Dichloräthan mit 14 ml (0,33 Mol) SO<sub>3</sub> sulfoniert. Das ausgefallene weiße Pulver stellt das Uretdion-Derivat

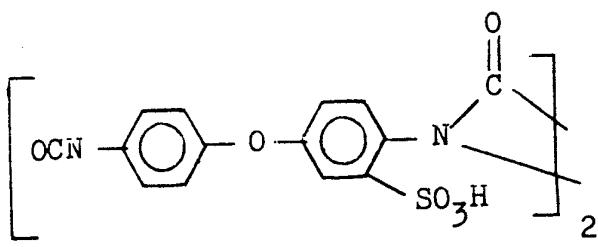


dar; Ausbeute: 33% der Theorie; Fp. >285 °C unter Zersetzung. Beim Einengen des Lösungsmittels hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus dem Ausgangsdiisocyanat und weiterem Uretdion-Derivat besteht.

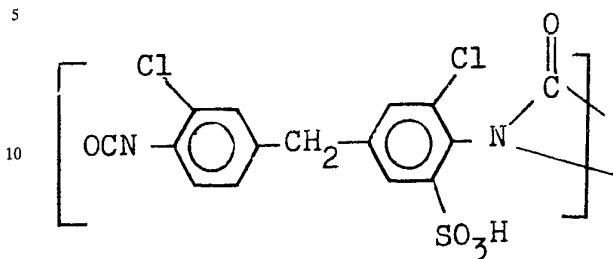
### Beispiel 4

126 g (1/2 Mol) 4,4'-Diisocyanato-diphenyläther werden in 400 ml 1,2-Dichloräthan nach der in Beispiel 1 angegebenen Verfahrensweise mit 21 ml (1/2 Mol) SO<sub>3</sub> bei 50 °C umgesetzt. Das zum Teil ausgefallene leicht gelb gefärbte Pulver (Fp. >

280 °C unter Zers.) sowie der Rückstand nach dem Dichloräthan-Eindampfen bestehen überwiegend aus dem Uretdion-Derivat:



diisocyanato-diphenylmethan in 300 ml 1,2-Dichloräthan mit 11 ml frisch destilliertem SO<sub>3</sub> behandelt. Nach Einengen des Lösungsmittels wird das gewünschte Uretdion-Derivat



*Beispiel 5*

Nach dem gleichen in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, aber bei 25–30 °C, werden 80 g ( $\frac{1}{4}$  Mol) 3,3'-Dichlor-4,4' -

vom Fp. >280 °C unter Zers. gewonnen.