



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 229/00
C 08 G 18/78



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

628 334

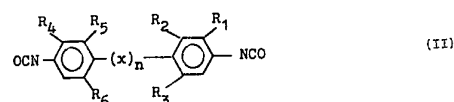
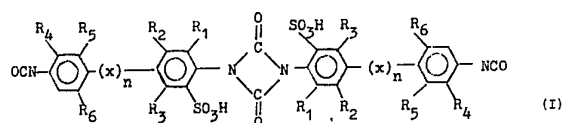
(21) Gesuchsnummer:	6787/76	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	31.05.1976		
(30) Priorität(en):	03.06.1975 DE 2524476	(72) Erfinder:	Dr. Marcel Petinaux, Krefeld 1 (DE) Dr. Dieter Dieterich, Leverkusen 1 (DE) Dr. Peter Markusch, Köln 80 (DE)
(24) Patent erteilt:	26.02.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	26.02.1982	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung aromatischer Uretidion-diisocyanat-disulfonsäuren sowie deren Verwendung.

(57) Aromatische, in der Regel kristallisierte Uretidion-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.

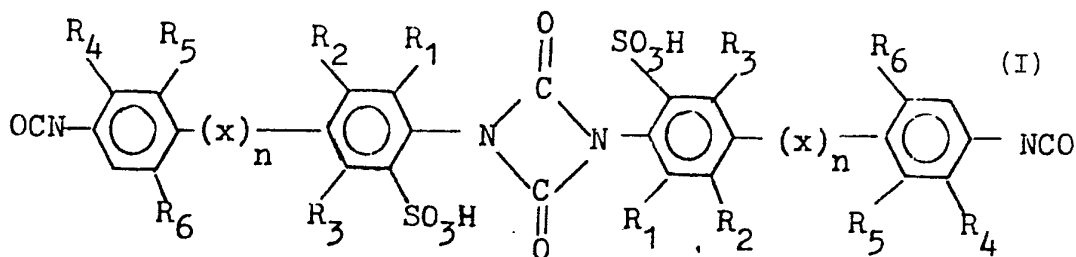
In den Formeln haben die Symbole die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

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 Urettdion-diisocyanat-disulfonsäuren.

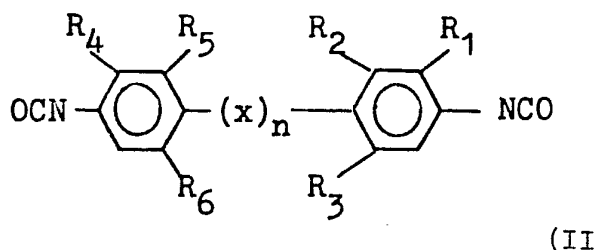


worin

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

$x-O-$, >C=O , >SO_2 , $R_7-\text{C}-R_8$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ bedeutet, wobei

R_7 und R_8 für Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom für Cyclohexylden stehen, und n 0 oder 1 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass ein Diisocyanat der Formel



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

erhaltenen Verbindungen der Formel I zur Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen als Reaktionspartner von Polyolen.

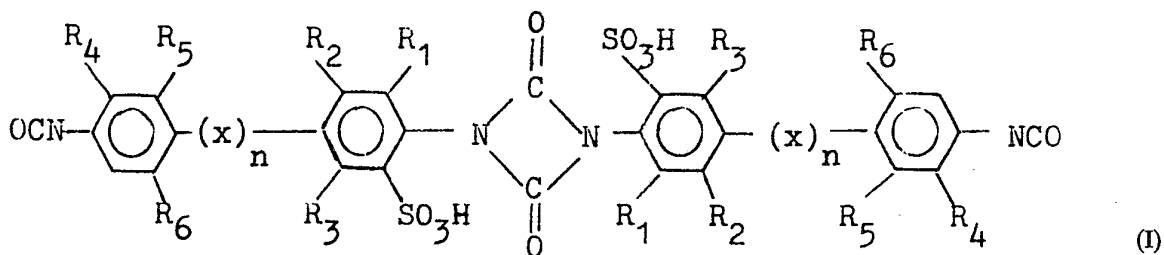
4. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 erhaltenen Verbindungen der Formel I zur Herstellung von Polyharnstoffen als Reaktionspartner von Polyaminen.

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

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung aromatischer Urettdiondiisocyanat-disulfonsäuren sowie ihre Verwendung als Aufbaukomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen.

Aromatische Diisocyanate mit Sulfonsäuregruppen sind bekannt (DT-OS 1 939 911). Durch Reaktion von Toluylendiisocyanat 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 Urettdion-Derivate aufweisen, durch Sulfonierung von flüssigen Mehrkomponenten-Gemischen aromatischer Polyisocyanate gewinnen kann (vgl. hierzu auch DT-OSS 2 359 614 und 2 359 615).

Es wurde nun gefunden, dass man aromatische 4-Kern-Urettdion-diisocyanat-disulfonsäuren der allgemeinen Formel



in welcher

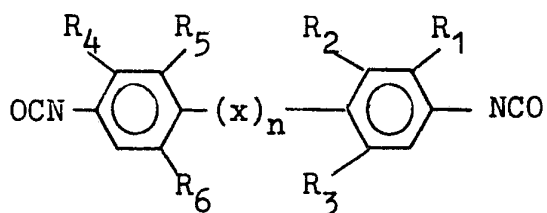
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 und R_6 ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Äthyl- oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppe darstellt,

x für $-O-$, C=O , SO_2 , $R_7-\text{C}-R_8$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ steht, wobei

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

n 0 oder 1 bedeutet, im allgemeinen als kristallisierte Pulver

erhält, wenn man ein insbesondere festes Diisocyanat der allgemeinen Formel



in welcher $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, n$ und x die oben angegebene Bedeutung haben, mit Schwefeltrioxid in wasserfreiem, gegenüber SO_3 und Isocyanatgruppen inertem Lösungsmittel im Temperaturbereich von $-30^\circ C$ bis $+100^\circ C$ sulfoniert.

Die erhaltenen Verbindungen sind neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schliesslich auch die Verwendung der genannten neuen Uretidion-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 Uretidion-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 Uretidion-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 Uretidiongruppe bilden. Infolgedessen werden nur zwei der insgesamt vorhandenen vier aromatischen Kerne selektiv sulfoniert. Insgesamt ist das erfindungsgemässe 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 Uretidion-Gruppen gebildet werden, welche im IR-Spektrum zu erkennen sind.

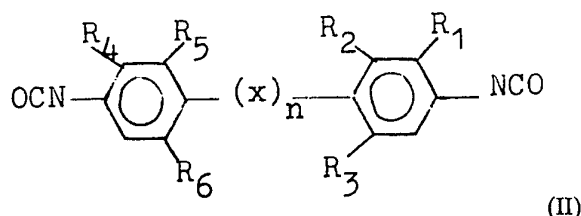
Daraus konnte indessen nicht abgeleitet werden, dass bei der stöchiometrischen Sulfonierung eines 4,4'-Diisocyanat-2-Kern-Aromaten eine definierte Uretidion-Sulfonsäure gebildet wird.

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 sulfonierten Diisocyanats mit einem nicht sulfonierten Diisocyanat tritt nicht ein. Der zweite, eine NCO-Gruppe tragende aromatische Kern, wird weder sulfoniert noch dimerisiert.

Die Sulfonierung kann mit freiem SO_3 oder mit organischen Verbindungen, in denen SO_3 additiv gebunden ist, unter Ausschluss von Wasser, ausgeführt werden. Das SO_3 kann in flüssiger – oder in gasförmiger, z.B. mit Stickstoff verdünnter – Form eingesetzt werden.

Als organische Verbindungen, in denen SO_3 additiv gebunden ist, seien vorzugsweise Pyridin- SO_3 , Dioxan- SO_3 , Tetrahydrofuran- SO_3 , Äther- SO_3 , Dimethylformamid- SO_3 genannt. Bevorzugt wird jedoch die Sulfonierung mit gasförmigem, in einem Stickstoffstrom verdünntem SO_3 ausgeführt.

Ausgangsverbindungen für das erfindungsgemässe Verfahren sind ferner die Isocyanate der Formel



in welcher

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, n$ und x die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen sind Diisocyanate der genannten Formel, in welcher R_1 und R_4 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R_2, R_3, R_5 und R_6 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, 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, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-diäthyl-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-äthylen-(1,2).

Die in Frage kommenden Lösungsmittel müssen sowohl gegenüber SO_3 als auch gegenüber den Diisocyanaten unter den Reaktionsbedingungen chemisch inert sein. Bevorzugt sind halogenierte oder nitrierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Dichloräthan, Tetrachloräthan, Methylenchlorid, Chloroform, Fluortrichlormethan, Nitromethan, Nitrobenzol oder Äther, wie z.B. Dioxan, THF oder Pyridin oder auch Schwefeldioxid.

Die Umsetzung wird vorzugsweise im Molverhältnis Diisocyanat/ SO_3 wie etwa 1:1 bis 1:1,4 durchgeführt. Man kann auch einen höheren Überschuss an SO_3 einsetzen, ohne dass der Reaktionsablauf sich wesentlich ändert. Auch kann man mit einem Überschuss SO_3 arbeiten und das nicht umgesetzte Diisocyanat zurückgewinnen oder bei kontinuierlicher Verfahrensweise im Kreislauf führen.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bei Temperaturen zwischen $-30^\circ C$ und $+100^\circ C$, vorzugsweise $-10^\circ C$ und $+30^\circ C$, besonders bevorzugt $-5^\circ C$ und $+10^\circ C$ durchgeführt. Hierbei wird bevorzugt das Diisocyanat in wasserfreien Lösungsmitteln vorgelegt und das in einem Stickstoffstrom verdampfte SO_3 auf die Oberfläche der gut gerührten Mischung aufgeleitet, wobei die Temperatur vorzugsweise durch Kühlung innerhalb der genannten bevorzugten Bereiche gehalten wird. Die erfindungsgemässen Uretidione 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_3 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 Polyestern, 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)

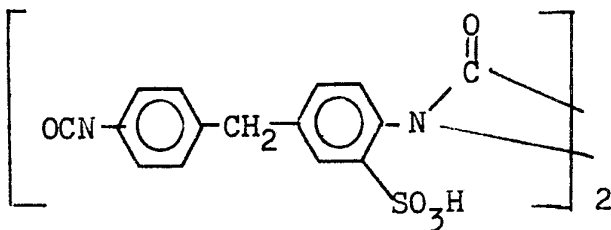
liefern. Ferner weisen die Produkte keinen messbaren Dampfdruck auf. Die erfindungsgemässen Isocyanato-uretdione sind dadurch als physiologisch einwandfreie Diisocyanate vielseitig anwendbar, z.B. als Aufbaukomponenten im Rahmen des Diisocyanatpolyadditionsverfahrens, als Vernetzer, zur Herstellung von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

stoffe. Die Urettdion-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 erfindungsgemässen Urettdion-diisocyanate mit HO-Gruppen aufweisenden Verbindungen lagerstabile Plastisole 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 SO₃/Stickstoffstrom zugeleitet, der durch Verdampfen bei 130 °C von 101 ml (2,4 Mol) frisch destilliertem SO₃ in einem Stickstoffstrom gewonnen wird. Die Stickstoffmenge wird so geregelt, dass kein SO₃ mehr aus dem Reaktionsgefäss austritt. Man rührt so lange nach, bis die Reaktionsmischung sich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wonach abgesaugt wird.

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



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

Analyse:	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⁻¹ (intensiv) -NCO-Bande
1790 cm⁻¹ (intensiv und breit) -Urettdion-Bande
1180 cm⁻¹ (breit) -SO₃H-Bande

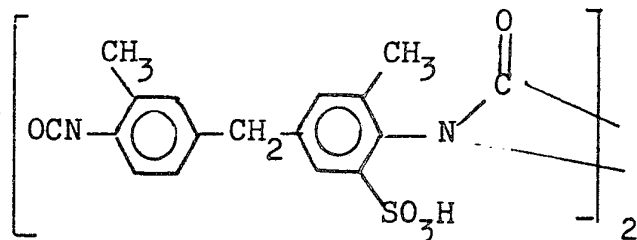
Die IR-Bande bei 1790 cm⁻¹ beweist die Anwesenheit einer SO₃H-Gruppe in ortho-Stellung zur Urettdion-Gruppe, da die Urettdion-Bande bei in ortho-Stellung unsubstituierten Urettdionen normalerweise bei ca. 1765 cm⁻¹ liegt. Die angegebene Konstitution wurde im übrigen auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen erhärtet: durch Behandlung mit deuterierter verdünnter Lauge, geht das Reaktionsprodukt unter CO₂-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-tisubstituierte Benzol-Ringe enthaltende Strukturen auf. Das durch Integration der Signale ermittelte Verhältnis zwischen Aromaten-Protonen und aliphatischen -CH₂-Protonen ist 7/2. Somit ist bewiesen, dass sich die -SO₃H-Substituenten in ortho-Stellung zur Urettdion-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) SO₃ umgesetzt.

Man erhält das Urettdion-Derivat



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

Analyse:	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⁻¹ (intensiv) -NCO-Bande
1170 cm⁻¹ (intensiv) -Urettdion-Bande
1185 cm⁻¹ -SO₃H-Bande.

Die Lage der Urettdion-Bande bei 1770 cm⁻¹ entspricht sehr gut der in Beispiel 1 diskutierten Verschiebung der Urettdion-Bande durch die ortho-ständige Sulfonsäuregruppe, 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;

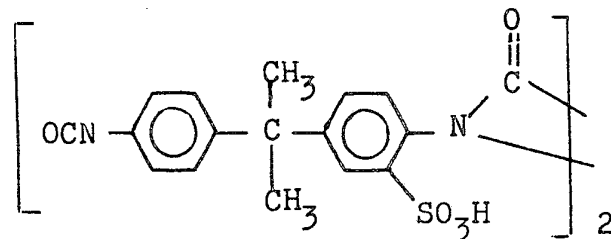
Integration: 5 Protonen Signal bei 3,60 ppm: CH₂ Gruppe;

Integration: 2 Protonen Signal bei 2,10 ppm: CH₃ 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) SO₃ sulfoniert. Das ausgefallene weisse Pulver stellt das Urettdion-Derivat



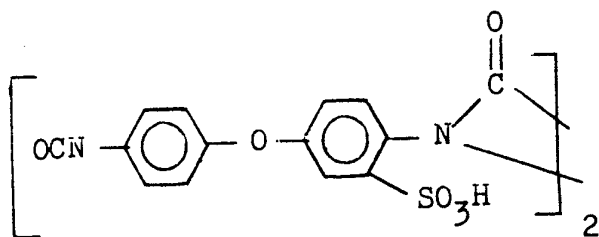
dar; Ausbeute: 33 % der Theorie; Fp. >285 °C unter Zersetzung. Beim Einengen des Lösungsmittels hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus dem Ausgangsdiisocyanat und weiterem Urettdion-Derivat besteht.

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) SO₃ bei 50 °C umgesetzt. Das zum Teil ausgefallene leicht gelb gefärbte Pulver (Fp. >

5

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

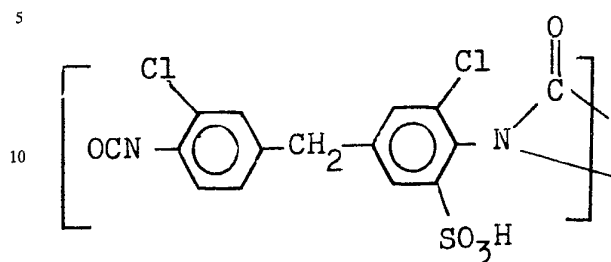


Beispiel 5

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'-

diisocyanato-diphenylmethan in 300 ml 1,2-Dichloräthan mit
11 ml frisch destilliertem SO_3 behandelt. Nach Einengen des
Lösungsmittels wird das gewünschte Uretdion-Derivat

5



15

vom Fp. >280 °C unter Zers. gewonnen.