

Anstrichtechnische Bedeutung von Natur- und Kunstharzen.

Von Dr. WILHELM KRUMBHAAR, Institut für Lackforschung, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933. (Eingeg. 12. April 1933.)

Die deutsche Lackindustrie beobachtete schon seit einigen Jahren, welchen enormen Aufschwung der Gebrauch von synthetischen Harzen zur Herstellung von Anstrichmitteln in Amerika nahm. Erfahrungen auf dem Gebiete der Nitrocelluloselacke ließen es sehr ratsam erscheinen, dieser Entwicklung auch unsererseits alle Aufmerksamkeit zu schenken. Die praktischen Erfahrungen, die man mit Kunstharzlacken machte, verliehen der deutschen Kunstharzfrage in Deutschland jedoch ein anderes Aussehen als in U. S. A. und verhinderten, daß die synthetischen Harzprodukte eine alles überragende Bedeutung für die Zwecke der Lackfabrikation gewannen. Die deutschen Anforderungen an die Dekorationswirkungen von Anstrichmitteln sind höher als in anderen Ländern; die ältere Kultur hat unsere Verbraucher in ihren Ansprüchen verwöhnt, und man verlangt Eigenschaften, die oft gerade mit Lacken auf Kunstharzbasis schwer zu erzielen sind.

So kann man heute in Deutschland keineswegs von irgendeiner Verdrängung der natürlichen durch die künstlichen Harze sprechen; man läßt heute im Gegenteil den natürlichen Harzen und Kopalen noch den weitesten Spielraum in der Anwendung. Die praktische Auslese hat schließlich dazu geführt, daß man sämtliche zur Verfügung stehenden Harztypen, die natürlichen wie die künstlichen, gebraucht und jede für ihren eigensten, wohl ausprobierten Sonderzweck nutzbar macht.

Die harten Kopale, welche in früheren Jahrzehnten zu Kutschen- und Schleiflacken verarbeitet wurden, haben auch heute noch ihre Stellung behauptet; ähnliches gilt auch für den allerersten Harzrohstoff der Lackfabrikation, den Bernstein, der auch heute noch für mancherlei Zwecke verarbeitet wird. Die Ansicht, die man öfter äußern hört, daß für Lacke auf Hartkopalbasis in der heutigen Zeit kein Bedürfnis mehr vorhanden sei, trifft tatsächlich nicht zu. An die Stelle der altmodischen Kutsche ist heute als Anstrichobjekt die Konservendose getreten; nur mit Öllacken, die auf der Grundlage von harten Kopalen hergestellt sind, lassen sich wirklich einwandfreie Lackierungen des Innern von Lebensmittelkonservendosen erzielen. Jedenfalls wird noch weitgehend mit harten Kopalen gearbeitet, und zwar für teure Lacke mit Sierra Leone, Madagaskar, Pontianak und Hartmanila, für Massenware mit dem preiswerten Kongo und gewissen ostindischen Borneosorten. Interessant ist auch die Verwendung des halb fossilen Buschkauris zur Öllackfabrikation. Dieser Kopal wird nicht vorher für sich ausgeschmolzen, sondern direkt bei 310° im Öl aufgelöst. Daß man in diesem Fall besonders sorgfältig kontrollieren muß, ob der Kopal völlig im Öl gelöst ist, ist selbstverständlich. Von einzelnen Lackfabriken wird Kongo in großen Mengen in eigens dafür konstruierten Großschmelzanlagen ausgeschmolzen und im Anschluß daran durch Behandlung mit Glycerin in Kopalester übergeführt. Derartige Kopalesterprodukte haben sich wegen der Wasserbeständigkeit und guten Farbmischbarkeit für viele Zwecke sehr bewährt. Man findet sie insbesondere in den bunten Emaillelackfarben.

Die mit harten Kopalen richtig bereiteten Lacke zeigen einen besonders hohen Glanz und guten Verlauf und dabei keine Neigung zur Hauchbildung. Voraussetzung zur Erzielung dieser Effekte ist allerdings eine längere Lagerung der Öllacke während 6 bis 12 Monate, wobei die Lacke einen Reifungsprozeß durchmachen. Worauf dieser beruht, ist nicht geklärt; es handelt sich nicht eigentlich um ein Absetzen von suspendierten Partikeln oder überpolymerisierten Ölanteilen, sondern wahrscheinlich um eine Molekularvergrößerung ohne Viscositätszunahme. Jedenfalls ist der Unterschied im Aussellen der Anstriche von frischem und abgelagertem Kopallack ganz auffallend. Wäre die Wirkung des Reifungsprozesses nicht so groß, würden die Lackfabrikanten nicht die erheblichen Kosten, welche durch Lagerung und Zinsen entstehen, dafür aufwenden.

Spritlöslicher Weichmanila findet Anwendung zur Herstellung von Spritlacken aller Art. D a m m a r ist nach wie vor nach richtiger Entwachsung in Nitroemailen wegen seiner Verträglichkeit mit Nitrocellulose, seinem Glanzeffekt und seiner guten Haltbarkeit beliebt. Eine besondere Rolle beginnt nach der ausgiebigen Preissenkung der natürliche Schellack in seinen verschiedenen Formen wieder zu spielen, wobei die hier und da aufgetauchten synthetischen Schellackersatzprodukte bald wieder verschwanden. Eine Wiederbelebung des Schellackverbrauches kann besonders in England beobachtet werden, das bekanntlich ein Monopol in der Schellackproduktion hat.

Gewöhnliches Kolophonium wird in großem Umfange gebraucht; man benutzt in gleichem Maße amerikanisches und französisches Harz, daneben auch spanisches und russisches Kolophonium. Alle diese Sorten werden aber qualitativ übertroffen durch das deutsche Harz, das nach neueren Arbeitsmethoden geharzt und neuerdings in besonderen Apparaturen als sehr helles Produkt gewonnen wird. Es scheint, als ob sich dieses gute Inlandsprodukt auch preislich durchsetzen können. Das amerikanische Holzharz, das durch Extraktion gewonnen ist, hat ebenfalls vielfach Eingang gefunden. Mit Glycerin verestertes Kolophonium ist in der Lackfabrikation sehr beliebt.

In dem Veresterungsprozeß sind mancherlei Fortschritte gemacht worden, vor allem hat man die Säurezahl weiter herabgesetzt und die Kristallisationsneigung vermindert. Man verestert gewöhnlich amerikanisches und nicht französisches Harz, weil das erstere härtere Produkte liefert; die Veresterung wird vielfach am Rückflußkühler vorgenommen, derart, daß die Kühlschlange in Wasser von etwa 90° liegt, wobei dann wohl Wasser abdestilliert, das Glycerin aber wieder zurückfließt. Man gelangt so zu Säurezahlen von nur etwa 5 bei einem Zusatz von 10 bis 11% 99%igen Glycerins.

Viel Beachtung finden neuerdings auch die speziell gehärteten Harzester, die so hergestellt werden, daß man den Glycerinharzester noch 1 bis 2 h bei 260° mit etwa 10% einer zweibasischen Säure, z. B. Maleinsäure, erhitzt und reagieren läßt.

Diese gehärteten Ester, welche schon eine Art Kunstharz darstellen, haben Schmelzpunkte, welche ebenso hoch liegen, wie diejenigen der mit Phenolformaldehydkondensationsprodukten veredelten Harzester, doch ist ihre Trockenfähigkeit trotz des hohen Schmelzpunktes meist geringer als diejenige der zuletzt genannten Harzprodukte. Durch gleichzeitige Mitverarbeitung von Calciumoxydhydrat oder andern Metallverbindungen wird die Trockenfähigkeit verbessert, jedoch legt man durchweg Wert darauf, derartige gehärtete Ester ganz aschefrei zu halten. Im übrigen sind diese phenolfreien Harzester in den meisten Fällen lichtbeständiger und gilben weniger nach als phenolhaltige Harzprodukte.

Das Cumaronharz ist in der europäischen Lackindustrie seit nunmehr fast 20 Jahren bekannt und gilt daher schon nicht mehr als eigentliches synthetisches Harz, obgleich es natürlich zu dieser Gruppe zu rechnen ist. Es wird für alle die Zwecke in der Lackindustrie gebraucht, wo es darauf ankommt, nicht verseifbare wasserfeste Lacke herzustellen und wo das starke Nachgilben und das Durchschlagen von Cumaronharzüberschüssen nicht stört, insbesondere also für Betonanstrichzwecke, für einige Blechdosenlacke und in verschiedenen Schwarzlacktypen. Im übrigen sollten die deutschen Cumaronharzherzeuger ihre Harze durch Erhöhung des Schmelzpunktes und Beseitigung der nachgilbenden Eigenschaft verbessern.

Die Verwendungszwecke der Naturharze lagen seit langem fest; für die mannigfachen Kunstharze aber mußte der rechte Verwendungszweck immer erst gesucht und gefunden werden. Es hat verhältnismäßig lange gedauert, bis unter der großen Zahl von Harzprodukten die für unsere Industrie brauchbaren und nützlichen herausgefunden wurden, und dieser Ausleseprozeß dauert auch heute noch an. Immerhin sind aber für deutsche Verhältnisse die Zeiten vorbei, in denen man aus dem Wust von Namen und Nummern jede Übersicht über das Kunstharzgebiet verlieren mußte. Die Praxis hat das Bild sehr vereinfacht, und es sind heute im Grunde nur noch zwei Harztypen, die wirkliche industrielle Verwertung finden: Die Phenolharze und die Phthalsäureharze, und wenn heute dem Lackfabrikanten Kunstharze angeboten werden, verlangt dieser daher ohne weiteres eine unzweideutige Erklärung über die Natur des betreffenden Harzmateriales, evtl. auch Angabe der Patente, auf welche sich die Herstellung gründet, um über das in seinem Betriebe zu verarbeitende Material orientiert zu sein. Wo eine solche Erklärung nicht gegeben werden kann oder soll, lehnt man es ab, sich mit den Produkten zu beschäftigen.

Außer den Phenol- und Phthalsäureharzen sind eigentlich nur noch die Vinylharze erwähnenswert; sie beschäftigen zwar noch nicht die eigentlichen Fabrikationsbetriebe, wohl aber die Versuchslaboratorien. Vinylharze sind wasserempfindlich, und man hat von zuständigster Seite Versuche angestellt, diese Empfindlichkeit durch Kombination mit Standölextrakten zu beseitigen, ohne bisher praktisch brauchbare Resultate zu erhalten.

Bei den Phenol- und Phthalsäureharzen überwiegen mengenmäßig die Phenolharze und unter diesen wiederum die mit Kolophoniumester kombinierten Typen. Diese Phenolformaldehydokolophoniumprodukte haben sich in allen Ländern der Welt einen großen Markt erobert; es ist Standardpraxis geworden, diese Kunstharzprodukte überall dort anzuwenden, wo man Trockenfähigkeit, Härte und Wasserfestigkeit besonders herausarbeiten will.

Der Verbrauch an derartigen Phenolformaldehydharzen wäre in Deutschland noch wesentlich größer geworden, als er heute ist, wenn sich unsere Anstreicher in demselben Maße für die Vierstundenlacke interessiert hätten, wie es die amerikanischen und andere getan haben. Tatsächlich aber haben sich die sogenannten amerikanischen Vierstundenlacke bei uns nicht durchsetzen können; ihre Konsistenz war zu dünn, das Hautziehen in der Dose lästig, Glanz und Verlauf im Aufstrich ungenügend, Hauchfreiheit und Wetterbeständigkeit nicht ausreichend.

Von den reinen kolophoniumfreien Phenolharztypen interessieren die bekannten spritlöslichen Harze die europäische Lackindustrie nur wenig. Man hat solche Harze hergestellt, welche bei 170° eingebrannt werden und nach dem Einbrennen sehr elastisch und wetterfest, sowie auch beständig gegen Alkohol, Benzin und Benzol sind. Sehr aussichtsreich erscheinen dagegen diejenigen 100%igen Phenolharze, welche öl- und benzinlöslich sind und bei dem gemeinsamen Verschmelzungsprozeß mit Ölen und Harzen unter Bildung komplexer Körper reagieren und so den Anstrichfilm wetter- und wasserfester machen, ihn also im wahren Sinne veredeln. Die bisherigen Erfahrungen haben gelehrt, daß es schon durch geringe Zusätze derartiger 100%iger Phenolharze möglich ist, die lacktechnischen Eigenschaften von Ölharzschmelzen deutlich zu verbessern. Insbesondere wird Holzöl ungewöhnlich rasch und bei ungewöhnlich niedriger Temperatur so verändert, daß es glatt und glänzend aufrocknet, der Schmelzpunkt von Kolophoniumester wird wesentlich erhöht, die Säurezahl gleichzeitig verkleinert, Lackschmelzen dicken bei der Verkochung stärker ein, und die Quellbarkeit der Öllackfilme, d. h. also ihre Wasserempfindlichkeit, wird erheblich herabgesetzt. Alle diese Effekte werden vor allem bei der Herstellung von Bootsacken ausgenützt.

Wir wissen, daß die Phthalsäureharze in Amerika eine große lacktechnische Bedeutung gewonnen haben, und die Lackindustrie von Deutschland hat sich ernsthaft bemüht, der Entwicklung durch Nutzbarmachung dieser Harze zur Herstellung von Industrielacken aller Art zu folgen. Die ursprünglich so große Zahl der verschiedenartigsten Phthalsäureharztypen hat sich allmählich verringert, und damit hat sich für den verarbeitenden Lackfabrikanten die Lage wesentlich geklärt und vereinfacht. Man unterscheidet heute die nicht, schwach und gut trocknenden Phthalsäureharze. Die nicht trocknenden Sorten haben den Charakter einer Mischung aus Weichmacher und Harz und werden entsprechend benutzt; sie haben diesen Mischungen gegenüber jedoch den Vorteil besserer Haftfestigkeit und Polierfähigkeit in Kombination mit Nitrocellulose. Die schwach trocknenden Typen gelten als das gegebene Bindemittel für ofentrocknende Spachtel und Grundierungen und in Kombination mit Nitrocellulose für NitroemalLEN der verschiedenartigsten Anwendungszwecke. Den amerikanischen Vorschlägen, wetterbeständige transparente Nitrolacke auf diese Weise herzustellen, indem man auf einen Teil Nitrocellulose das mehrfache Harzgewicht benutzte, ist man in Europa gefolgt, und die erzielten Resultate sind im allgemeinen nicht schlecht. Allerdings gibt es immer noch Zweifler, welche an die Wetterfestigkeit, vor allem die Lichtbeständigkeit derartiger transparenter Nitrolacke nicht glauben wollen. Die gut trocknenden Phthalsäureharztypen werden durchweg ohne Nitrocellulose benutzt, lediglich in Xylol und ähnlichen Lösungsmitteln gelöst und durch Verreibung mit Pigmenten zu EmailLEN verarbeitet. Sie trocknen im Ofen bei 110—120° auch ohne

Sikkativ hervorragend auf und werden heute für einige Spezialzwecke sehr geschätzt. So stellt man auf diese Weise bunte stanzfähige Emaillen für Blechlackierung her, die unübertroffen in Widerstandsfähigkeit sind, und fabriziert vor allem auf dieser Basis weiße Tuben-emaillen in einer früher nicht gekannten Qualität der weißen Färbung, Haltfestigkeit, Elastizität und chemischen Widerstandsfähigkeit. Auch für solche Lacke und Lackfarben, die ohne Anwendung von Wärme an der Luft trocknen, sind Phthalsäureharztypen entwickelt worden, ein Gebiet, das allerdings noch recht ausbaufähig ist. Die Lebensdauer der meisten dieser synthetischen Produkte ist größer als die der alten Ölemaillen, vor allem wohl deshalb, weil bei den synthetischen Produkten der eigentliche Oxydations- und Polymerisationsprozeß sehr bald fast ganz zum Stillstand kommt, während er bei Ölemaillen dauernd fortschreitet. Auch ist es bekanntlich möglich, bei Phthalsäureharzen die Weiteroxydation durch kleine Mengen von Antioxydantien zu verhindern.

Aus demselben Grunde scheinen sich auch die Phthalsäureharzemulsionen, in denen trocknende Phthalsäureharze in geeigneter Weise mit Wasser emulgiert sind, für Anstrichzwecke zu bewähren. Die bisherigen Erfolge sind hervorragend, vor allem für den Anstrich von Hausfassaden, wo das Bindemittel mit dem Mörtelputz reagiert und Überzüge liefert, welche waschfest sind und eine viel größere Wetterbeständigkeit aufweisen als alle anderen für diesen Zweck bisher benutzten Anstrichmittel.

Wer die Patentliteratur auf diesem Gebiete verfolgt, weiß, welche außerordentliche wissenschaftliche und technologische Arbeit auf dem Gebiete der Kunstharze dauernd geleistet wird, und nach den Erfahrungen auf anderen Gebieten darf damit gerechnet werden, daß langsam aber sicher die synthetischen Materialien immer mehr an Boden gewinnen werden. Ein wesentliches Hindernis für diese Bewegung ist nur der Umstand, daß alle natürlichen Rohstoffe einen abnorm niedrigen Preisstand haben. [A. 53.]

Über Alkoxypyridin-arsinsäuren.

Von Prof. Dr. A. BINZ, Dr. H. MAIER-BODE und Dr. K. MORISAWA.

XVII. Mitteilung zur Kenntnis des Pyridins von A. Binz und C. Rätth aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. am 8. Januar 1933.)

Die vorige Mitteilung¹⁾ hatte N-Alkyl-2-pyridonarsinsäuren (I) zum Gegenstand, die durch Alkylieren von 2-Pyridon-5-arsinsäure mit Alkyljodiden in methanolischem Kali gewonnen waren. Wir haben jetzt durch Umsetzen von 2-Chlorpyridin-5-arsinsäure mit Natriumalkoholaten die isomeren 2-Alkoxypyridin-5-arsinsäuren (II) dargestellt.

Die Berechtigung der Formulierungen I und II (s. die Tabelle) ergibt sich aus dem, was von analogen Umsetzungen bekannt ist²⁾.

Von den 2-Alkoxypyridin-5-arsinsäuren, die wir in Form ihrer Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Amyl-, sec-Octyl-, Laurylverbindungen kennenlernten, lösen sich die erste und die letzte leicht in Wasser, die anderen schwer. Die Amylverbindung fällt durch ihre Löslichkeit in Äther und ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt auf. Die anderen Glieder dieser Reihe sind bei 260° noch nicht geschmolzen, im Gegensatz zu den Isomeren vom Typus I, welche alle meßbare Schmelz- oder Zersetzungspunkte zeigen. Weitere rein chemische Einzelheiten sind aus dem experimentellen Teile ersichtlich.

Die Prüfung der biochemischen Eigenschaften der beiden isomeren Reihen I und II war von Interesse, um die etwaige Abhängigkeit der Wirkungen sowohl von der Länge der Alkylketten als auch von ihrer Stellung einmal am Sauerstoff, das andere Mal am Stickstoff festzustellen. Wir beschränken uns einstweilen auf die Mitteilung der für die Verträglichkeit resp. Giftigkeit geltenden Zahlen. Angaben über die Heilwirkungen sollen in anderem Zusammenhange erfolgen.

Die Zahlen der Tabelle bedeuten Milligramm Arsinsäure pro Gramm Maus bei intravenöser Anwendung. Die Arsinsäuren wurden in Natronlauge gelöst. Im allgemeinen genügte so viel, wie den Mononatriumsalzen entspricht, nur die N-Äthyl-, Propyl-, Butyl-2-pyridon-5-arsinsäuren wurden als Dinatriumsalze gelöst.

Es bedeuten: D. tox.: Dosis toxica; D. tol.: Dosis maxima bene tolerata.

¹⁾ Siehe XVI. Mitteilung, Binz, Maier-Bode u. Rost, Ztschr. angew. Chem. 44, 835 [1931].

²⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. 28, 47 [1907]. Magidson u. Menschikoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 113 [1925]. Späth u. Koller, ebenda 58, 2124 [1925]. Pieroni, Chem. Ztrbl. 1927, I, 3003. C. Rätth, LIEBIGS Ann. 484, 52 [1930].

Die Injektionen fanden auch subcutan statt. Die betreffenden Zahlen finden sich für die Arsinsäuren II im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit, für Arsinsäuren I in der vorhergehenden Mitteilung. Sie sind teils identisch mit den intravenös gewonnenen Zahlen, teils, der bekannten Erfahrung entsprechend, etwas höher und geben vergleichsweise ungefähr dasselbe Bild wie die Zahlen der Tabelle, die wir deshalb mit jenen Werten nicht belasten.

	$\text{NaHO}_3\text{As}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}$ (I)		$\text{NaHO}_3\text{As}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{OR}$ (II)	
R	D. tox.	D. tol.	D. tox.	D. tol.
Wasserstoff . .	4,5	3,79	4,5	3,79
Methyl	4,17	3,33	1,67	1
Äthyl	2,5	2,0	0,1	0,05
n-Propyl	1,67	1,25	0,05	0,025
n-Butyl	1,0	0,71	0,025	0,01
i-Amyl	0,71	0,5	0,005	0,0025
sec-Octyl			1,67	1
Lauryl, C ₁₂ H ₂₅ .			0,5	0,25

Bei der ersten in der Tabelle aufgeführten Verbindung ist R ein Wasserstoffatom. Es handelt sich hier also um die Stammsubstanz beider Reihen, die 2-Pyridon-5-arsinsäure, die man sich auch als tautomere 2-Oxypyridin-5-arsinsäure³⁾ vorstellen kann. Die betreffenden Zahlen⁴⁾ sind deshalb für diese Verbindung zweimal aufgeführt. Ein Vergleich mit den Verbindungen in den Vertikalspalten, den alkylierten Verbindungen vom Typus I und II, zeigt:

Durch Alkylierung am Stickstoff sowohl wie am Sauerstoff sinken die zur Vergiftung notwendigen Mengen und entsprechend die verträglichen Maximalmengen, und zwar ist bis zu den Amylverbindungen der Abfall um so größer, je länger die Kohlenstoffkette ist. Bei der Octylverbindung erfolgt ein Anstieg und darauf wieder ein Abfall⁵⁾.

Es besteht also eine ähnliche biochemische Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten, wie sie, wenn auch in anderer Weise, in der Reihe der alkylierten Hydro-

³⁾ Binz u. Rätth, LIEBIGS Ann. 455, 129 [1927].

⁴⁾ Binz, Rätth u. Wilke, Biochem. Ztschr. 223, 180 [1930].

⁵⁾ Die Octyl- und Laurylverbindungen vom Typus I haben wir nicht untersucht, weil wir aus äußeren Gründen die Arbeit unterbrechen mußten.