

## Säurehärtende Kunstharzlacke\*)

Von Dr.-Ing. A. GRETHER, Forschungsabteilung der Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Chemische Fabriken Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich

Durch Hitzeinwirkung ausgehärtete Phenolharzfilme zeichnen sich bekanntlich durch große Härte und außerordentliche Beständigkeit gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen aus. Sie sind unlöslich und nicht quellbar in organischen Lösungsmitteln, sind säure- und alkalifest und von außerordentlicher thermischer Beständigkeit. Der Resitzzustand des Harzes, der diese Stoffeigenschaften bedingt, wird dadurch erreicht, daß härtbare Phenolharze vom Typ der Phenol-Methyol-Verbindungen durch Erhitzen weiterkondensiert werden bis zum praktisch unveränderlichen, nicht mehr reaktionsfähigen, hochmolekularen Stoff. Je nach der Art des zugrunde liegenden Phenols, nach dem Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd und den Kondensationsbedingungen, die zum Harz führen, hat man langsamer oder schneller härtende Harze, wobei sich die Faktoren Temperatur und Zeit in ihrer Wirkung summieren und der eine den anderen, wenigsten teilweise, ausgleichen kann. Obwohl die härtbaren Phenolharze seit bereits längerer Zeit bekannt sind und für sich und als Bindemittel für Füllstoffe auf dem Gebiet der Kunststoffe eine überragende Bedeutung erlangen konnten, haben sie sich doch erst in den letzten Jahren als Lackrohstoffe richtig durchgesetzt, nachdem es gelungen war, verschiedene Verwendungsnachteile, wie mangelnde Elastizität und Haftfestigkeit, zu beheben und Verarbeitungsschwierigkeiten zu überwinden. Seitdem es aber besondere Lackphenolharze gibt, haben sich diese zu wichtigen Lackrohstoffen entwickelt, die eine Reihe schwieriger Lackierprobleme, insbes. auf dem Gebiete der Metalltechnik, lösen halfen.

Angesichts der hervorragenden Beständigkeitseigenschaften hitzegehärteter Phenolharze und der damit verbundenen lacktechnischen Anwendungsmöglichkeiten ist der Wunsch verständlich, gehärtete Phenolharzfilme auch dort anzuwenden, wo Unbeweglichkeit, Größe oder Sperrigkeit des zu lackierenden Objektes oder die Eigenheiten seines Werkstoffes eine Hitzebehandlung nicht zulassen oder sie stark erschweren. Hinzu kommt, daß die härtbaren Phenolharze bei den üblichen Einbrenntemperaturen mehr oder weniger stark vergilben, wodurch ihr Anwendungswert geschmälert wird. Konnte demnach eine Harzhärtung bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur durchgeführt werden, so bestand die Möglichkeit, nach der Seite der Helligkeit oder Farblosigkeit zu gewinnen.

Nun ist die Kalthärtbarkeit der Resole, durch Säurezusatz etwa, an sich schon lange bekannt, und man hat von ihr in der Technik bereits verschiedentlich Gebrauch gemacht, wie z. B. bei kunstharzgebundenen Kitteln für chemikalienfeste Steinauskleidungen oder auch bei kalthärtenden Vergußmassen für Formkörper. Diesen kalthärtenden Phenolharzmassen werden Resole zugrunde gelegt, die als technische Harze auch für Hitzehärtung in Frage kommen und meistens bereits dunkel gefärbt sind. Derartige Harze lassen sich auch zu kalthärtenden Lackfilmen verarbeiten und sind seit Bekanntsein der härtbaren Phenolharze immer wieder in dieser Richtung untersucht worden. Die Ergebnisse solcher Versuche waren jedoch meistens gelb- bis dunkelbraune Filme, die vielfach noch erhebliche Oberflächenstörungen in Form von Kratern oder Ringen aufwiesen. Andererseits kannte die Phenolharztechnik in den Gieß-

oder Edelharzen Produkte, die vor und nach ihrer Härtung wasserhell und farblos sind. Diese Harze müssen aber, um in ihrer Färbung nicht verdorben zu werden und um die spangebende Bearbeitbarkeit zu erhalten, bei wesentlich niedrigerer Temperatur gehärtet werden als die technischen Harze bei ihren verschiedenartigen Anwendungen, und diese niedrige Härtetemperatur von etwa 80° wird durch verhältnismäßig sehr lange Härtezeiten, nicht nur von Stunden, sondern bis zu Tagen, ausgeglichen. Betrachtet man jedoch einen Formkörper aus wasserhellem Gießharz, etwa eine Platte, Stange oder Röhre, in geschliffenem und poliertem Zustand, so drängt sich dem lackfilmgewohnten Beurteiler der Gedanke auf, daß hier ein Werkstoff vorliegt, der in der Form des Oberflächenfilmes lacktechnische Bedeutung hat.

Es fehlt nicht an Versuchen, das Gießharz zu Überzugsschichten für die verschiedensten Werkstoffe und Formkörper zu verarbeiten, wobei man jedoch zunächst das Prinzip des Vergießens des flüssigen Harzes in Formen, als flächenmäßig begrenzten Hohlräumen, beibehält. So können z. B. hölzerne oder eiserne Rundstäbe in eine Röhrenform mit größerem Querschnitt eingestellt werden, und der verbleibende zylindrische Hohlraum wird mit flüssigem farblosem oder gefärbtem Harz ausgegossen. Bei der Härtung des Harzes schrumpft der Harzzyylinder auf den ursprünglichen Rundstab auf und bildet nach der Entformung einen gleichmäßigen Überzug, der geschliffen und poliert werden kann. Bei dieser Arbeitsweise kommt man immer zu verhältnismäßig dicken Überzugsschichten und ist in der Dimensionierung nach unten begrenzt, so daß man praktisch keinen Film in lacktechnischem Sinne erzielen kann. In der Mehrzahl der Fälle ist es jedoch nicht notwendig und auch oft nicht wünschenswert, Kunstharzüberzüge von etwa 1 mm Schichtdicke aufwärts zu haben, so daß auf diesem Wege die Anwendung von Phenolharz als Lackfilm nicht erreicht werden konnte. Wenn man nun daran denkt, das flüssige Harz als solches oder in Verdünnung als Lacklösung aufzutragen und diese Kunstharzfilmschicht so zu härteten, daß keine Verfärbung eintritt, müßte man, wie bei Gießharz, bei niedriger Temperatur eine sehr lange Zeit härteten, was praktisch nicht durchführbar ist. Diese Feststellung führte zu dem Bestreben, Phenolharzfilme bei niedriger, möglichst gewöhnlicher Raumtemperatur zu erhalten, und man erreichte dies durch Anwendung von Säurekatalysatoren. So sind die säurehärtenden Lackkunstharze aus der Übertragung des Prinzips der Kalthärtbarkeit von technischen Phenolharzen auf Phenolresole vom Typ der farblosen Gießharze entstanden.

Sowohl bei den thermisch härtbaren als auch bei den säurehärtbaren Phenolkunstharzlacken, von denen die letzteren immer auch thermisch härtbar sind, die ersten aber nicht säurehärtbar sein müssen, ist das Anwendungsziel die Überführung des flüssigen, weichen oder auch harten (aber nicht gehärteten) Phenolresols in den gehärteten Zustand, in dem das Harz sehr hart, unschmelzbar, unlöslich und chemisch weitgehend unangreifbar geworden ist. Hierbei ist festzustellen, daß die Form des Filmes mit seiner geringen Schichtdicke der Härtung und der damit verbundenen Resibildung weitestgehend entgegenkommt. Sie gestattet bei der thermischen Härtung einen sehr guten Wärme-

\*) Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

ausgleich in der ganzen Masse und erlaubt den niedermolekularen Nebenstoffen der Kondensation sowie den Lösungsmitteln, in möglichst quantitativer Form zu entweichen. In beiden Fällen der Behandlung, mit Hitze oder Säure, erhält man nun gehärtetes Harz, und es drängt sich die Frage auf, ob Hitze- und Säureresit stofflich daselbe sind oder ob sie sich in ihrer Zusammensetzung, ihrer Struktur und in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die härtbaren Phenolharze stellen im Resolzustand bekanntlich Phenol-Methyol-Verbindungen, sog. Phenolalkohole, dar, die durch Addition von Formaldehyd an das Phenolmolekül entstehen. Der thermisch bewirkte Härtungsvorgang ist eine Kondensationsreaktion, die durch Wasserabspaltung gekennzeichnet ist, je nach Gehalt des Resols an Methyolgruppen, von Formaldehydabspaltung begleitet ist, die jedoch mit der eigentlichen Kondensationsreaktion nicht direkt zusammenhängt, sondern vielmehr anzeigt, daß ein Methyolüberschuß vorhanden ist. Unter Ausbildung von Methylengruppen werden die einzelnen Phenolkerne zum hochmolekularen Resit verknüpft. Diese Ausbildung größerer Moleküle erfolgt jedoch nicht immer durch Methylengruppen, es besteht auch die Möglichkeit, daß sich zwei Methyolgruppen unter Austritt von Wasser veräthern. Die kernverbindende Brücke ist in diesem Falle die Dimethyläthergruppe. Beiden Kondensationsarten ist jedoch gemeinsam, daß unter Wasseraustritt Methyolgruppen verschwinden, so daß die Abnahme der Methyolgruppen ein Maßstab für den Kondensationsgrad ist. Es ist möglich, mittels analytischer Methoden bei Phenolharzen den Methyolgehalt zu bestimmen und bei Kenntnis des ursprünglichen Ansatzverhältnisses von Phenol: Formaldehyd den Kondensationsgrad des Harzes anzugeben. Unterwirft man nun den Film eines bestimmten Phenolresols der Hitzehärtung, z. B. bei 120°, und verfolgt die Entwicklung des Methyolgehaltes der Harzsubstanz, so ist festzustellen, daß der Methyolgehalt rasch absinkt, nach  $\frac{1}{2}$  h nur noch etwa  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen beträgt, und daß nach 1 h das Methyol praktisch verschwunden ist. Dieser Vorgang bedeutet, daß in dem Maße, wie das Methyol abnimmt, sich die Harzkondensation vollzieht und daß das ausgehärtete Harz keine Methyol-, sondern nur noch Methylengruppen enthält. Der letztere Zustand ist kennzeichnend für das Hitzeresit und erklärt dessen chemisches und physikalisches Verhalten, insbes. seine Unlöslichkeit und Unquellbarkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Wird das gleiche Resol, dessen Hitzehärtung untersucht wurde, in der Form des Filmes der Kalthärtung mittels Säurekatalysators unterworfen, so vollzieht sich ebenfalls eine Härtung, die u. a. dazu führt, daß das vorher in Alkohol lösliche Harz in diesem Lösungsmittel unlöslich wird. Verfolgt man auch bei diesem Kondensationsvorgang die Entwicklung des Methyolgehaltes, so zeigt sich, daß dieser zunächst ebenfalls abfällt. Dieser Abfall kommt aber vorzeitig zum Stillstand und möglicherweise sogar noch, bevor die Hälfte des vorhandenen Methyols verschwunden ist, und dieser restliche, mengenmäßig größere Methyolgehalt bleibt bestehen, ohne sich auch in längerer Zeit praktisch noch zu ändern. Hierin liegt ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Hitze- und Säureresit begründet, wodurch offenbar wird, daß diese beiden Arten gehärteten Harzes chemisch verschiedene Stoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften sind. Daß die Methyolgruppen nicht völlig verschwinden, kann seinen Grund in einem gewissen Methyolüberschuß des Resols haben, der nicht, wie bei der Hitzehärtung, sich abspaltet und verdampft. Die verhältnismäßig große Menge an verbleibendem Methyol deutet aber darauf hin, daß der Kondensationsgrad des Harzes wesentlich niedriger ist als beim Hitzeresit. Somit ist das Säureresit als ein verhältnismäßig niedriger

molekularer Harzstoff mit freien Methyolgruppen zu betrachten, und hieraus erklären sich seine Quellbarkeit in Wasser und Alkohol und seine geringe Alkalifestigkeit. Denn die Alkalifestigkeit eines Resits hängt in entscheidendem Maße von der Molekülgröße seiner Einzelteilchen ab; bei sehr hoher Molekülgröße ist die Aktivität der Phenolgruppen so geschwächt, daß keine Phenolatbildung mehr erfolgt, oder bei mittlerer Molekülgröße entsteht wohl noch das Phenolat, das aber in Wasser unlöslich oder gar unquellbar ist.

Im Zusammenhang mit der Säurehärtbarkeit der Phenolharze taucht auch die Frage nach der Kalthärtung der Harnstoffharze auf. Diese Harze, die heute in einer besonderen Form hauptsächlich als Zusatzstoffe zu Alkydharz- und Nitrocelluloselacken bereits eine beachtliche Bedeutung in der Lackindustrie erlangt haben, sind farblos und haben eine ausgezeichnete Farbbeständigkeit bei Licht- und Wärmeeinwirkung, zeigen somit Eigenschaften, die für Lackfilme äußerst begehrte sind. Im allg. sprechen die Harnstoffharze hinsichtlich Kondensation auf Hitze und saure Reaktionsbeschleuniger stärker an als die Phenolharze. Deshalb macht die Technik von der Säurehärtbarkeit der Harnstoffharze bereits ausgedehnten Gebrauch, sei es bei den bekannten Kaltleimen auf Harnstoffgrundlage bei Holzgrundierungen oder auch bei Preßmassen, bei denen die Hitzehärtung durch saure Katalysatoren unterstützt wird. Leider zeigen die Harnstoffharze bis heute jedoch Eigenschaften, die ihrer Anwendung als säurehärtende Lacke entgegenstehen: mit Säuren versetzte Harnstoffharzlösungen gehen sehr schnell in den Gelzustand über, und die gehärteten Harzfilme sind äußerst spannungsreich, spröde, leicht reißend und haben verhältnismäßig schlechte Wasser-, Alkali- und Alkoholfestigkeit.

Versucht man die Vorteile beider Harzklassen, der Phenol- und der Harnstoffharze, bei der Anwendung als säurehärtende Lacke zu vereinigen unter Ausschaltung oder wenigstens der Verminderung der Nachteile der einzelnen Typen, so zeigt sich immerhin, daß bei Kombinationen der beiden das schnell, für sich allein eigentlich zu schnell kondensierende Harnstoffharz seine Kondensationsneigung auf das Phenolharz überträgt und daß auf diese Weise eine befriedigende Härtung im Sinne eines weit vorgeschrittenen Kondensationsgrades erreicht werden kann. Auf der anderen Seite ist es möglich, in der Kombination die Empfindlichkeit des säuregehärteten Harnstoffharzes gegenüber Wasser und Alkohol weitgehend zurückzudrücken, so daß die Gesamtheit der Erscheinungen bei den Harzkombinationen den Gedanken an eine Mischkondensation zwischen Phenol und Harnstoffmethyolverbindungen aufkommen läßt.

Neben dem chemischen Verhalten säurehärbarer Kunstharze, insbes. der zurzeit bevorzugt interessierenden Phenolharze, sind die physikalischen Eigenschaften säuregehärteter Filme für die lacktechnische Beurteilung von großer Bedeutung. Da diese Kunstharze in erster Linie bei der Holzlackierung Anwendung finden, ist es interessant und nützlich, sie mit den bisher bei dieser Art der Lackierung verwendeten Überzugsstoffen zu vergleichen. Für eine solche Gegenüberstellung wurden ausgewählt: ein Nitrocelluloselack mit nichttrocknendem Alkydharz und etwas flüssigem Weichmacher, ein Lack aus Alkydharz mittleren Ölgehaltes mit Maleinatharz, ein weiterer ähnlicher Alkydharzlack mit modifiziertem Phenolharz und ein typischer, magerer Öl-lack mit sehr hartem, modifiziertem Phenolharz. Aus diesen verschiedenen Holzlacken und säurehärrenden Kunstharzlacken wurden Filme gebildet und diese auf Unterlage und als freie Filme auf Härte, Stoßelastizität, Dehnbarkeit, Dehnungselastizität, Biegefestigkeit, auf Schwindung, Verhalten bei Wasserlagerung und auf Wasserdampfdurchlässigkeit geprüft.

Dabei zeigte sich, daß säuregehärtete Phenolharzfilme eine sehr gute Härte erreichen und mit den Filmen aus Nitrocelluloselack und magerem Öllack in eine Härtegruppe eingereiht werden können. Die Alkydharzfilme dagegen sind wesentlich weicher. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Stoßelastizität. Bei der Dehnungsmessung ist festzustellen, daß der Säureresitfilm und der magere Öllackfilm eine nur sehr geringe Dehnung zulassen, daß der Nitrocellulosefilm besser ist und daß die Alkydharzfilme vergleichsweise eine überragende Dehnbarkeit aufweisen. Auch bei der Dehnungselastizität schneiden säuregehärtete Filme, der Öllackfilm und auch der Nitrocellulosefilm schlecht ab gegenüber den zu starker Rückfederung befähigten Alkydharzfilmen. Die Biegefesteit, an Biegedornen bestimmt, ergibt wieder eine sehr mäßige Biegefähigkeit für säuregehärtete Filme und mageren Öllackfilm gegenüber den sehr gut biegefähigen Alkydharzfilmen und dem Nitrocellulosefilm. Die Schwindung der Säureresitfilme ist wie bei Alkydharzfilmen gering, was für die Haltbarkeit entsprechender Lackierungen von entscheidender Bedeutung ist. Bei säuregehärtetem Harnstoffharz dagegen ist eine verhältnismäßig sehr große Schwindung festzustellen, wodurch die bereits erwähnten Spannungen im gehärteten Film und die dadurch bedingte Neigung zum Reißen ihre Erklärung finden. Auf der anderen Seite sind die Harnstoffharze, wie zu erwarten war, sehr hart und auch verhältnismäßig elastisch.

Bei der Lagerung in Wasser zeigen die Alkydharzfilme gute Wasserbeständigkeit und lassen nur wenig Feuchtigkeit hindurch. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Säureresitfilme ist jedoch höher als bei den Vergleichsmaterialien, und in der Wasserbeständigkeit können die säuregehärteten Filme vergleichsweise nur als mäßig bezeichnet werden. Bei verschiedenen Harzen und Lackzubereitungen äußern sich die Mängel in der Wasserbeständigkeit in verschiedener Weise. Tritt bei der Wasserlagerung keine oder nur schwache Trübung auf, so quellen die Filme, werden faltig und lösen sich von der Haftunterlage ab. Im anderen Falle haften die Filme, zeigen aber bei Wässerung stärkere weiße Trübung. Zwischen diesen beiden Erscheinungen liegt eine dritte Art des Verhaltens gegenüber Wasser, sich darin äußernd, daß die Filme weiß werden und anfangs gut haften, nach längerer Wässerung quellen die Filme jedoch so stark, daß sie sich ebenfalls von der Unterlage ablösen. Im ganzen ergibt sich für die säuregehärteten Kunstharzfilme das Bild, daß sie wasserdampfdurchlässig und wasseraufnahmefähig sind. Diese gewisse Hydrophilie, die, wie bereits angegeben, mit dem chemischen Aufbau und der Harzstruktur zusammenhängt, äußert sich in allen Fällen in einer starken Quellung der Filmsubstanz. Je nach dem, ob sich das gequollene System nach zwei Dimensionen hin ausdehnen kann wie beim losgelösten, faltigen Film, oder ob es auf Grund der Haftung auf der Unterlage sich nur vertikal ausdehnt, ergeben sich die optischen Effekte des klaren, mäßig trüben oder stark getrübten Filmes. Wenig geklärt ist noch die Reversibilität der Wasserquellungen bei der Trocknung der Filme an der Luft. Es hat den Anschein, als ob wenig gequollene Filme ohne Minderung der Festigkeitseigenschaften in ihren ursprünglichen Zustand zurückgehen können, während die stark gequollene Harzsubstanz bereits eine Gefügeänderung erlitten hat, so daß der getrocknete Film mehr oder weniger stark zerstört ist.

Die verschiedenartigen physikalischen Untersuchungen an Säureresitfilmen zeichnen diesen Lackierstoff als wenig elastisches und dehnbare und daher sprödes Harz mit geringer Schwindung. In seinem Verhalten im Filmzustand erinnert es stark an andere harte Lackharze, wie spritlösliche Naturharze von der Art des Manilakopals, oder auch an künstliche Harze, wie Cyclohexanon- oder

Cumaronharz. Sein lacktechnisches Verhalten kommt in gewisser Hinsicht auch auf einen mageren Öllack hinaus, dessen Lackkörper ebenfalls mehr hartharzartig als ölartig ist und den man besser nicht als Öllack, sondern als ölpolymerisierte Harzlack bezeichnet. Gegenüber den bekannten spritlöslichen oder andersartigen, ölpolymerisierten Harzen zeichnen sich jedoch die Säureresite durch höhere Allgemeinfestigkeit aus; sie sind härter und zäher, druck- und zerreißfester. Die Harzsubstanz läßt sich nicht so leicht zerteilen, zerreiben oder abreiben und zeigt eine Reihe von Eigenschaften, wie sie hitzegehärtete Resite aufweisen. Gegenüber den vorerwähnten filmbildenden Lackharzen führen daher die säurehärrenden Phenolharze zu scheuer- und kratzfesten und weitgehend schlagfesten Filmen mit sehr guter Glätte und emailleartigem Glanz. Diese Filme sind gegenüber der Einwirkung der verschiedenartigsten Lösungsmittel beständig, auch derjenigen, die ursprünglich als Harz- bzw. Lacklösungsmittel dienten, dadurch bedingt, daß bei der Bildung und Verfestigung des Filmes das Harz vom Resol- in den Resit-, genauer gesagt, Säureresitzustand übergeht. Der Lösungsmittelfestigkeit steht, allgemein betrachtet, eine nur mäßige Wasserbeständigkeit gegenüber. Bei dieser Kennzeichnung der Wasserfestigkeit ist jedoch zu bedenken, daß bei der vorerwähnten Prüfung die Säureresitfilme, auf verschiedenartigen Unterlagen, wie Holz und auch Glas, in Wasser gelagert wurden, wodurch eine sehr starke Wasserbeanspruchung zustande kommt. Leichtere Wassereinwirkungen, wie sie bei feuchtem Abwischen, nassem Abwaschen, vorübergehender Besprüfung und Begründung der Filme auftreten, werden dagegen gut vertragen und führen höchstens zu schwacher aber reversibler Quellung, die keine Filmschädigung im Gefolge hat.

Bei der Ermittlung und Festlegung der Filmeigenschaften des Säureresits ist zu berücksichtigen, daß diese nicht unbedingt immer gleich sein müssen, sondern durch verschiedenartige Faktoren bis zu einem gewissen Grade variiert werden können. Von großer Bedeutung für die Säurehärtung ist der Kondensationsgrad des Phenolharzes: Je weiter das Harz vorkondensiert ist, je mehr Phenolkerne bereits miteinander verknüpft und damit möglichst viele Methyolgruppen getilgt sind, desto näher ist das Resol seinem idealen Verarbeitungszustand zur Säurehärtung. Weit vorkondensierte Phenolharze, die feste Harze sein können und die noch genügend Härtungstendenz aufweisen, neigen jedoch zur Weiterkondensation bis zur Gelierung, die sich beim Lagern vollziehen kann. Durch diese Veränderung werden die Harze aber schwer löslich oder gar unlöslich und damit für eine Verarbeitung als Lack unbrauchbar. Hochkondensierte Phenolharze können aber bei einem bestimmten Kondensationsgrad mittels geeigneter, alkoholischer Lösungsmittel abgefangen und durch diese Maßnahme stabilisiert werden. Dies ist mit ein Grund dafür, daß verschiedene säurehärrende Harze im angelösten Zustand geliefert werden.

Dann spielen bei der Säurehärtung Art und Menge des angewendeten Katalysators eine Rolle. Als Katalysatoren kommen mancherlei Stoffe in Frage, wie Mineralsäuren, Carbonsäuren, säurebildende Stoffe, Sulfosäuren, Säurechloride u. a. m. Als gutes Härtungsmittel hat sich Salzsäure erwiesen, die sich auf die Lichtbeständigkeit des späteren Filmes gut auswirkt. Ein nicht unbedeutlicher Vorteil liegt in der Flüchtigkeit der Salzsäure, die nur teilweise im gehärteten Film zurückbleibt. Dadurch wird die Möglichkeit einer permanenten Weiterhärtung des Säureresits herabgesetzt und die Alterungsbeständigkeit der Filme erhöht. In ähnlicher Weise wie Salzsäure wirkt Hydroxylaminchlorid. Phosphorsäure wirkt nicht so härtungsintensiv wie Salzsäure und führt zu weniger wasserbeständigen Filmen. Sie ist jedoch vorteilhaft anwendbar beim Lackieren von Metallen, wie Eisen, weil sie auf dem

Untergrund keine störenden Reaktionen auslöst. Sulfosäuren wie Phenol- oder p-Toluolsulfosäure verhalten sich im wesentlichen ebenfalls wie Salzsäure. Sie sind manchmal hinsichtlich des Auftretens von Trübungen im katalysierten Lack sicherer als diese. Da sie jedoch nicht flüchtig sind, neigen damit katalysierte Harzfilme eher zur Versprödung. Neben der Art des Katalysators wirkt sich seine Menge beträchtlich aus. Grundsätzlich ist festzuhalten, daß nicht mehr Säure angewendet werden soll, als zu einer befriedigenden Härtung gerade genügt. Ein Zuviel an Katalysator verursacht sowohl im Lack als auch im späteren Film Schwierigkeiten.

Als weiterer wesentlicher Bestandteil des säurehärtenden Lackes ist das Lösungsmittel zu betrachten. Es ist einleuchtend, daß die Harzhärtung in Lösung an sich schon anders verläuft als im Block, da auf Grund der geringeren Molekülkonzentration ein niedrigerer Kondensationsgrad erreicht wird. Sodann transportiert das Lösungsmittel flüchtige Katalysatoren mehr oder weniger aus dem in Härtung begriffenen Harzfilm heraus und kann auf diese Weise die Härtungsgeschwindigkeit beeinflussen. Als Grundlösungsmittel kommt Äthylalkohol in Frage, der möglichst wasserfrei sein soll. Dieses verhältnismäßig niedrigsiedende Lösungsmittel führt, wenn es allein zur Anwendung kommt, auf Grund seiner Verdunstungsart leicht zu Oberflächenstörungen des Filmes, die sich in Ringen, Kratern oder feinen, nadelstichartigen Poren äußern. Wie bei anderen Lackarten, insbes. Celluloseesterlacken, hilft auch hier das Prinzip der Anwendung von Lösungsmittelgemischen aus hoch-, mittel- und niedrigsiedenden Stoffen, auch nicht harzlösende Verdünnungsmittel können Anwendung finden. Durch Zusatz höher siedender Lösungsmittel wird die Stabilität der katalysierten Lacke erhöht und der Filmverlauf gefördert. Oft zeitigen Hochsieder oder höher siedende Verdünnungsmittel aber auch nachteilige Folgen: Sie verbessern wohl die Oberflächenausbildung des Filmes, beeinträchtigen aber seine Wasserbeständigkeit, wodurch offenbar wird, daß auch das Lösungsmittel den Härtungsverlauf beeinträchtigen kann.

Da sich die Säureresite als nicht genügend elastische und plastische Harze erweisen, taucht auch die Frage nach Weichmachungsmitteln auf. Es gibt Weichmacher vom Typ der Dicarbonsäureester, die mit dem säurehärtbaren Resol verträglich sind und dieses auch plastifizieren. Bei einer derartigen Plastifizierung ist jedoch Vorsicht geboten, da gerade die Weichmachungsmittel die Säurehärbarkeit der Harze stark beeinträchtigen. So zeigt sich, daß geringe Weichmachermengen, welche die Härtbarkeit noch nicht schädigen, praktisch keinen Plastifizierungseffekt hervorbringen, bei größeren Weichmacherzusätzen, welche eine merkbare Plastifizierung bewirken,

ist aber die Störung der Kalthärtbarkeit meist schon zu groß. Diesem Nachteil kann durch Erhöhung der Katalysatormenge etwas entgegengearbeitet werden, doch wirkt sich eine solche Maßnahme leicht wieder nach anderer Seite hin ungünstig aus. Im großen und ganzen muß hier festgestellt werden, daß das Problem der Weichmachung von Säureresiten noch wenig gefördert ist, aber auch allgemein recht schwierig sein dürfte. Dabei ist zu bedenken, daß ein Plastifizieren von Säureresitfilmen zu leicht deren charakteristische Eigenschaften, wie große, glasemailleartige Härte und hohen Glanz, vermindern kann.

### Zusammenfassung.

Vom Standpunkt der Lackherstellung und mehr noch der Lackverarbeitung bieten die säurehärtenden Harze verschiedenerlei Schwierigkeiten, die in der Notwendigkeit der Anwendung des Säurekatalysators und dessen richtiger Dosierung begründet liegen. Die Zugabe der Katalysatorflüssigkeit an der Stelle der Lackverarbeitung ist eine Maßnahme, die aus dem Rahmen bisheriger Lackiertechnik stark herausfällt, und die kurzzeitige Haltbarkeit katalysierter Lacke, die innerhalb einiger Tage stark verdicken können bis zur Gelierung, ist ein anwendungstechnischer Nachteil. Weiterhin zeigt sich, daß die Temperatur bei der Säurehärtung, die auch als Kalthärtung bezeichnet wird, nicht gleichgültig ist und zur Erzielung guter Ergebnisse Raumtemperatur schon das Minimum bedeutet. Es erweist sich sogar als vorteilhaft, die Säurehärtung bei erhöhter Temperatur durchzuführen, wodurch nicht nur die Filmbildung als solche erleichtert, sondern vor allen Dingen die Härtungszeit stark verkürzt wird. Wird z. B. die Härtung bei 100° statt bei 20° vorgenommen, so bedeutet dies ein Zurückgehen der Härtungszeit auf etwa ein Zehntel. Das ist ein großes Zugeständnis der „Kalthärtung“ an die thermische Härtung. Die bestehenden Schwierigkeiten erscheinen aber stark gemildert, wenn das säurehärtende Kunsthärz als etwas anderes betrachtet wird als die bisher üblichen Lackrohstoffe und wenn bei dieser Betrachtung „schwierig“ durch „andersartig“ ersetzt wird. Zurzeit werden so viele neue Lackrohstoffe mit andersartigen Anwendungseigenschaften eingeführt, die ein Umlernen auf eine andere Arbeitsweise bedingen, daß auch für das säurehärtende Kunsthärz ein Eingehen auf seine Besonderheiten nicht als untragbar bezeichnet werden kann. Die säurehärtenden Kunsthärzlacke bedürfen zweifellos noch vielseitiger Bearbeitung, bis sie zu dem entwickelt sind, wozu sie berufen scheinen; denn sie bieten tatsächlich Besonderheiten, die sie als Lackierstoff für Holz sehr gut anwendbar und nützlich werden lassen, wobei nicht übersehen werden darf, daß diese Art der Lackierung ölfreie Lackierung bedeutet.

(Bingy. 15. August 1939.)

[A. 81.]

## Anorganische Chromatographie

### IV. Mitteilung. Anwendung der Chromatographie als Hilfsmethode der qualitativen Analyse<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB und A. N. GHOSH, München, Chem. Labor. der Universität, und Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nik. Kanellopoulos“

In früheren Mitteilungen (2, 3) ist gezeigt worden, daß die Chromatographie ein brauchbares Mittel zur Trennung von Kationen aus Lösungen darstellt. Aus vielen Bemerkungen in diesen Arbeiten und zahlreichen neuen Versuchen geht indes einschränkend hervor, daß die Trennungen mit wachsender Zahl der Kationen immer unschärfer und unvollständiger werden. Ein Chromatogramm von mehr als 6 unbekannten Elementen ist praktisch kaum mehr oder erst nach den verschiedensten Entwicklungsversuchen aufschlußreich. In der vorliegenden Arbeit wird daher versucht, die Chromatographie durch vorhergehende chemische

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. A. N. Ghosh, Universität München, 1939.

Fällungen zu vervollständigen. Hierzu werden die üblichen Gruppentrennungen der klassischen qualitativen Analyse verwendet. Man erreicht so zufällig eine weitgehende Scheidung gerade solcher Elemente, die sich bei vollständiger Chromatographie gegenseitig stören, z. B. Ag-Mn, As-Fe, Cu-Al.

#### Schwefelwasserstoffgruppe.

Bevor die einzelnen Trennungen beschrieben werden, sei über die ersten Glieder der Adsorptionsreihe einiges vorausgeschickt:

Um das Ausfallen basischer Salze von Arsen, Antimon und Wismut an der alkalischen Aluminiumoxydsäule zu