

# Die Entwicklung der Polyester für das Lack- und Anstrichgebiet<sup>1)</sup>

Von Dr. K. HAMANN, Krefeld-Uerdingen, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen

Nach einer Übersicht über die Grundlagen und die Entwicklung der Polyester für das Lack- und Anstrichgebiet werden die Herstellung, die Eigenschaften und die Verarbeitung der verschiedenen Ausgangsprodukte (Carbonsäuren, Alkohole und Öle) beschrieben. Zahlreiche neue Carbonsäuren und Polyalkohole gewinnen hier an Bedeutung, da sie nach Reppe leicht zugänglich geworden sind. Herstellung, Reaktionsverlauf, Eigenschaften und Anwendung der verschiedenen Ölalkydhartypen schließen sich an. Darunter nehmen die zahlreichen, in der Nachkriegszeit entwickelten, eine bevorzugte Stellung ein.

Einleitung  
Die Ausgangsprodukte, ihre Herstellung und Verarbeitung  
Carbonsäuren  
Alkohole, Öle  
Die Herstellung von Ölalkydharten

Stickstoff-haltige Polyester  
Urethanöle  
Desmodur, Desmophen  
Silicium-haltige Polyester  
Vinyl-Verbindungen und Polyester  
Ungesättigte Polyester (Kontaktharze)

## Einleitung

Unter Polyester sollen diejenigen hochmolekularen Stoffe verstanden werden, deren hochmolekularer Aufbau teilweise oder ganz über Ester-Gruppen erfolgt. Die Polyester werden auch Alkydharze genannt. Dieser Begriff ist von Kientle für die „Komplexe aus der Reaktion mehrwertiger Alkohole und mehrbasischer Carbonsäuren“ eingeführt worden, ist also auch ein genereller Ausdruck für alle Polyester. Die häufige Anwendung des Wortes „Alkydharz“ zur alleinigen Beschreibung der ölmodifizierten phthalsäurehaltigen Polyester sollte vermieden werden.

Die im Aufbau übersichtlichsten Polyester entstehen durch die Reaktion eines 2-wertigen Alkohols mit einer 2-basischen Carbonsäure. Das Wachstum erfolgt in einer Richtung. Es entstehen lineare Polyester. Die Ausgangsprodukte für diese linearen Polyester, die Glykole und Dicarbonsäuren, enthalten die reaktionsfähigen Gruppen zweimal in der Molekel. Sie heißen deshalb „bifunktionell“. Verwendet man an Stelle der zum Aufbau dieser linearen Polyester benutzten bifunktionellen Alkohole und Dicarbonsäuren mehrfunktionelle Verbindungen, so entstehen verzweigte Polyester.

Die wichtigste Gruppe der Polyester dürften die ölmodifizierten Alkydharze (= Ölalkydharte) sein. Die technisch wertvollen, durch Öle modifizierten Alkydharze haben vornehmlich einen Ölgehalt von 30–75%. Unter 30% Ölgehalt ähneln die Eigenschaften der ölmodifizierten Alkydharze zu sehr dem reinen Glyptalharz. Die Produkte sind zu spröde, zu wenig löslich in Kohlenwasserstoffen und schlecht verträglich mit anderen Lackrohstoffen. Über 75% Ölgehalt entsprechen die Ölalkydharte mehr und mehr den trocknenden Ölen.

Besonders durch die Entwicklung des letzten Jahrzehnts sind die Ölalkydharte zu der wichtigsten Gruppe der synthetischen Harze überhaupt geworden.

Der jährliche Verbrauch hochmolekularer Stoffe in der Anstrichtechnik während der Jahre 1940–1944 betrug in Deutschland schätzungsweise:

Alkydharze .....	17000 t/Jahr
Nitrocellulose .....	9000 t/Jahr
Phenolharze .....	7000 t/Jahr
Harnstoffharze .....	3000 t/Jahr

Die in diesen Zahlen ausgedrückte Entwicklung ist keine Kriegerscheinung, wie die Zahlen der Nachkriegsjahre in Amerika beweisen.

1947 machten die Alkydharze von allen Harzen, die in der amerikanischen Lackindustrie verbraucht wurden, 65% aus. Die Jahresproduktion beträgt 80–90000 t.

Die weitreichende Anwendung verdanken die Alkydharze der Tatsache, daß sie leicht und vielfältig abgewandelt werden können und hierdurch Produkte für die verschiedenen gewünschten Anwendungszwecke ergeben. Fortschritte auf dem Gebiet der Alkydharze sind durch die Bereitstellung neuer Ausgangs-

stoffe zu tragbaren Preisen und durch methodische Verbesserungen gegeben.

Um Polyester in ihren Eigenschaften zu variieren, stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- 1) Änderung der Ausgangsstoffe,
- 2) Änderung des Mischungsverhältnisses der Reaktionsteilnehmer,
- 3) Änderung der Umsetzungsbedingungen.

Als Ausgangsprodukte kommen mehrbasische Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole und bei den ölmodifizierten Polyestern auch natürliche Öle in Frage.

## Die Ausgangsprodukte, ihre Herstellung und Verarbeitung Carbonsäuren

Unter den Carbonsäuren kommt der Phthalsäure die größte Bedeutung für Alkydharze zu. Neben der Herstellung der Phthalsäure aus Naphthalin ist in den letzten Jahren in Amerika ein Verfahren ausgearbeitet worden, das von o-Xylol ausgeht. Dieses o-Xylol wird durch dehydrierende Aromatisierung aus Octan, das aus Erdöl erhalten wird, hergestellt. Dieses Verfahren ist also unabhängig vom Steinkohlenteer. 15% des amerikanischen Phthalsäureanhydrids werden nach diesem Verfahren gewonnen.

Iso- und Terephthalsäure haben sich wegen ihrer schweren Löslichkeit und dadurch bedingten schlechten Umsetzungsfähigkeit nicht in größerem Maße an Stelle von Phthalsäure eingeführt. Dasselbe gilt für Diphenylsäure.

Neben der Phthalsäure ist die Maleinsäure von großer Bedeutung. Im Vergleich zur Phthalsäure enthält sie außer zwei Carboxyl-Gruppen eine Doppelbindung, die sich an der Reaktion beteiligen kann. Der Einbau der Maleinsäure in Ölalkydharte, der auf Grund der erhöhten Funktionalität nur in begrenzten Mengen erfolgen kann, bewirkt bei der Herstellung eine Verkürzung der Reaktionszeit, eine stärkere Viscositätszunahme und unter Umständen Gelierung bei höherer Säurezahl. Die damit hergestellten Harze zeigen eine verbesserte Durchtrocknung, hellere Farbe und größere Härte.

Die Reaktionsfähigkeit der Maleinsäure an der Doppelbindung wird zur Synthese neuer Ausgangsprodukte für Alkydharze angewandt. Durch Umsetzung von Diolefinen mit Maleinsäureanhydrid nach *Diels-Alder* entstehen Verbindungen, die als teilweise hydrierte substituierte Phthalsäuren aufgefaßt werden können. Als Diolefine sind Butadien<sup>2)</sup>, Isopren<sup>3)</sup>, Cyclopentadien<sup>4)</sup> oder Terpene, wie  $\alpha$ -Terpinen<sup>5)</sup>  $\alpha$ -Phellandren anwendbar. Alkydharze, die Kondensationsprodukte aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid<sup>6)</sup> enthalten, sind unter dem Namen „Carbic resins“ bekannt. In diese Gruppe gehören auch die durch Umsatz von Maleinsäureanhydrid mit Kolophonium erhaltenen Maleinsäureharze.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 65, 932 [1949].

<sup>3)</sup> A. P. 2251297.

<sup>4)</sup> Brit. P. 585496; 552643/44; A. P. 2381969; Brit. P. 578867.

<sup>5)</sup> A. P. 1993025.

<sup>6)</sup> Brit. P. 552643–44.

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe Körperfarben und Anstrichstoffe, Hamburg, 4. 5. 1950.

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO} \begin{array}{c} \diagdown \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$$


Der Einbau der Terpen-Maleinsäureanhydridaddukte<sup>11)</sup> an Stelle von Phthalsäure soll den Alkydharzen eine bessere Löslichkeit geben.

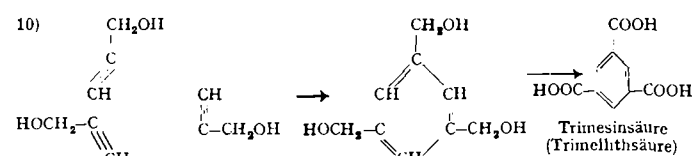
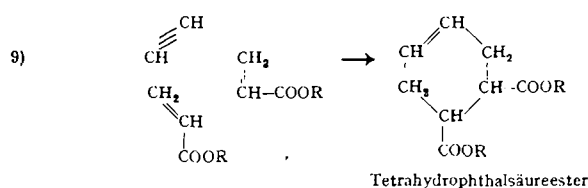
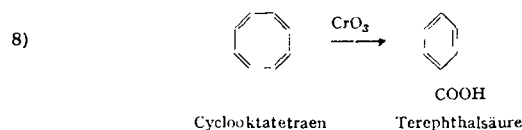
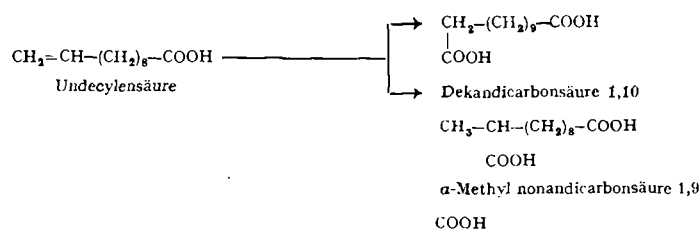
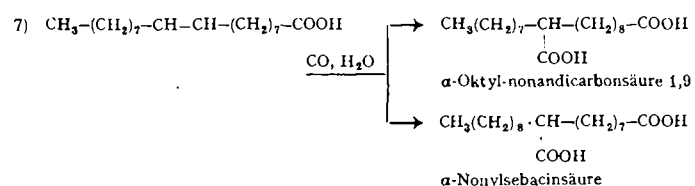
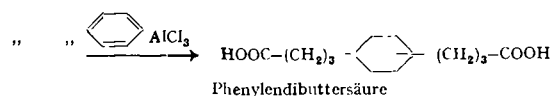
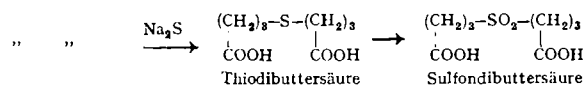
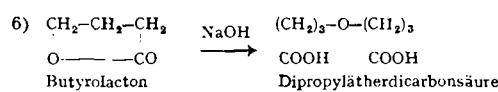
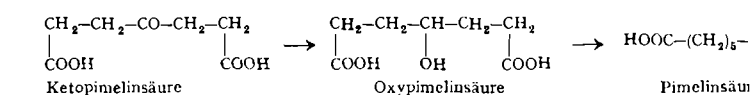
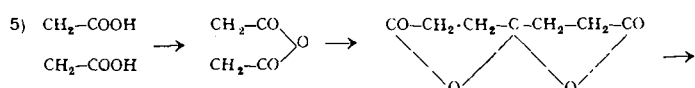
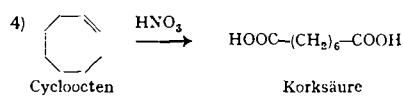
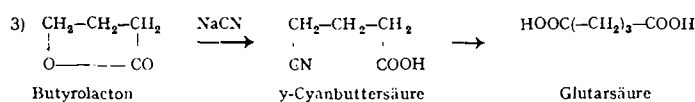
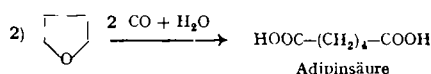
$$\text{R}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOR}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

Auf die wichtige Verwendung der Maleinsäure auf dem Gebiet der linearen Polyester wird später eingegangen.

Von aliphatischen Dicarbonsäuren werden Adipinsäure und Sebacinsäure<sup>16)</sup> benutzt; sie ergeben weichere, plastischere Produkte. Die durch Kondensation dieser Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen erhaltenen öl-freien Polyester haben Bedeutung als Weichharz für Phenol-formaldehyd- und Harnstoff-formaldehydharze erlangt. Bis zur Gelierung auskondensierte Produkte dieser Art sind als Ausgangsprodukte für Bodenbelagmassen vorgeschlagen worden. Ersetzt man in Ölkalydharzen einen Teil der Phthalsäure durch Sebacinsäure, so werden Produkte mit erhöhter Biegefestigkeit erhalten.

1)   $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$   
Tetrahydrofuran      Bernsteinsäure



<sup>17)</sup> W. Reppe: Neue Entwicklung auf dem Gebiete d. Chemie des Acetylen  
u. Kohlenoxyds. Springer-Verlag, Berlin [1949].

<sup>15)</sup> C. K. Doscher, J. J. Kane, C. O. Cragwell, W. J. Staebner, *Ind. Engng.*

Die ersten Formeln veranschaulichen Synthesen der aliphatischen Dicarbonsäuren von der Bernsteinsäure bis zur Korksäure. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit, aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser zu langkettigen Dicarbonsäuren zu gelangen, wie es Formel 7 für die Ölsäure und Undecylensäure zeigt. Aliphatische Dicarbonsäuren mit Heteroatomen in den Ketten, wie Oxo- und Thiodicarbonsäuren, lassen sich aus Butyrolacton gewinnen (Formel 6). Die Synthese aromatischer Polycarbonsäuren ist an der Phenylendibuttersäure, Terephthalsäure und Trimesinsäure gezeigt (Formeln 6, 8, 9, 10).

Die Einführung ungesättigter Bindungen in Alkydharze erfolgte bisher überwiegend durch den Einbau ungesättigter Monocarbonsäuren der benutzten natürlichen Fette und Öle. Der Einbau synthetisch zugänglicher, ungesättigter Carbonsäuren, wie Crotonsäure oder Sorbinsäure, ist technisch bisher nicht erfolgt. In neuerer Zeit wird die Furfylacrylsäure<sup>18)</sup>, die durch Kondensation von Furfurol und Essigsäureanhydrid zugänglich ist, als Komponente von Alkydharzen benutzt. Mit dieser Säure hergestellte Harze sollen schneller trocknen und überlegene Filmeigenschaften haben. Oxycarbonsäuren, wie Milchsäure, Citronensäure, sind häufiger als Ausgangsstoffe vorgeschlagen worden, haben aber bisher keine größere Bedeutung erlangt. Der Einbau gesättigter Monocarbonsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs (Paraffinoxidations-Fettsäuren) führt zu nicht-trocknenden Harzen, die insbes. als weichmachender Bestandteil von Nitrocelluloselacken wichtig sind.

### Alkohole

Als mehrwertige Alkohole, die für die Herstellung von vernetzten Polyestern benutzt werden, sind Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Mannit die wichtigsten. Über die Unterschiede der in diesen Alkoholen vorhandenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxyl-Gruppen und ihre Bedeutung für den Ablauf der Veresterungsreaktion s. u.

Neue Möglichkeiten ergeben sich auch hier auf Grund technisch zu verwirklichender Synthesen<sup>19)</sup>, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

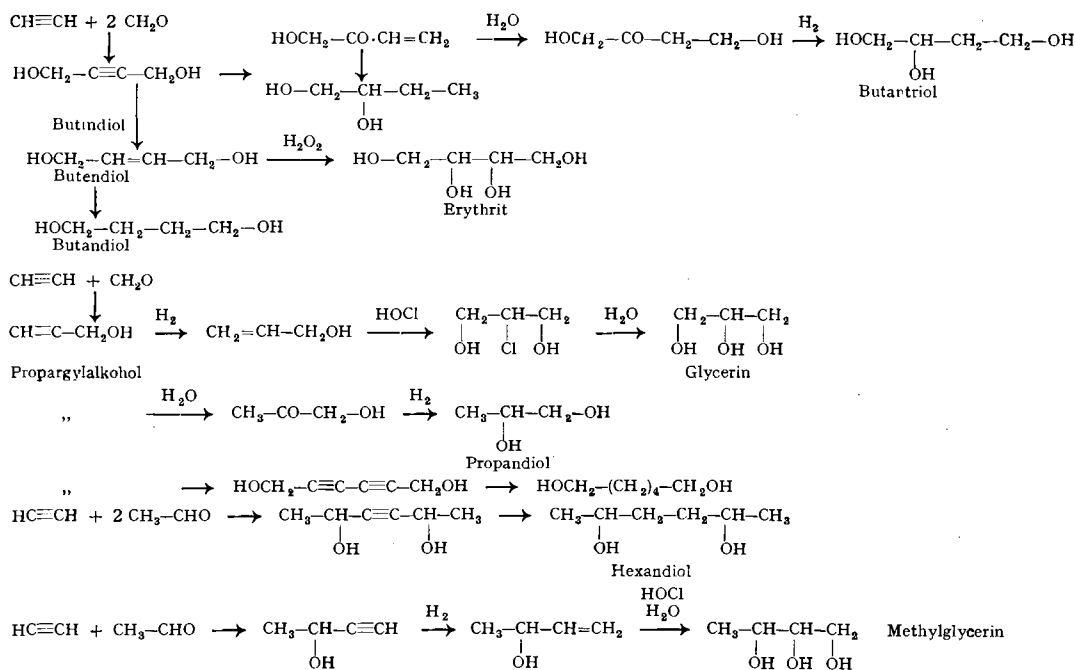


Tabelle 2  
Synthese von Polyalkoholen (nach Reppe)

Als Beispiel für die Synthese von Glykolen sind 1,4-Butin-, Buten-, Butandiol, ferner 1,2-Propandiol, 1,6- und 2,5-Hexandiol, von dreiwertigen Alkoholen das Glycerin, Methylglycerin, 1,2,4-Butantriol und Erythrit angeführt. Besonders das Butantriol dürfte Bedeutung erlangen.

### Öle

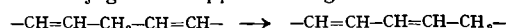
Die Ölalkydharze werden mit trocknenden und nichttrocknenden Ölen modifiziert. Leinöl und Ricinusöl sind hierzu die wichtigsten natürlichen Öle. In neuerer Zeit hat das Sojaöl zur Herstellung trocknender Ölalkydharze Bedeutung gewonnen.

Die Trocknung dieser Alkydharze ist besser, als nach den Eigenschaften des Öles zu erwarten ist. Ein Vorteil der mit Sojaöl hergestellten Alkydharze ist darin zu sehen, daß sie bei gleicher Antrocknung schneller durchtrocknen als Leinölalkydharze. Es wird angenommen, daß Sojaölalkydharze eine bessere Beständigkeit im Wetter aufweisen und ihren Glanz länger als entsprechende Leinölalkydharze behalten. Ferner wird hervorgehoben, daß keine Vergilbung im Dunkeln eintritt. Bei objektiver Beurteilung der auf Sojaöl, im Vergleich zu den auf Leinöl aufgebauten Alkydharzen, muß man gegenwärtig wohl sagen, daß die in den letzten Jahren etwas übersteigerten Erwartungen, die man an die Sojaöl-Alkydharze gestellt hat, nicht voll eingetroffen sind.

Oiticicaöl und Isanoöl (= Bolekoöl) haben bisher auf dem Alkydharzgebiet keine große Bedeutung erlangt. Oiticicaöl entspricht einem schlechten Holzöl. Gegen die Verwendung von Isanoöl spricht die extrem hohe Reaktionsfähigkeit und die große Verfärbungsneigung.

Der Variation von Ölalkydharzen durch Öle ist durch die Zahl und Eigenschaften der natürlich vorkommenden trocknenden Öle eine Grenze gesetzt. Durch Veredelung der natürlich vorkommenden trocknenden Öle ist in den letzten Jahren diese Variationsmöglichkeit wesentlich verbreitert worden. Als besondere Verfahren seien die Isomerisierung und die Extraktion natürlicher Öle erwähnt.

Die Isomerisierung von Ölen bezweckt die Verlagerung isolierter in konjugierte Doppelbindungen:



Dieser Übergang ist gleichbedeutend mit einer technologischen Verbesserung, indem Öle vom Leinölcharakter sich in Richtung auf solche vom Holzölcharakter umwandeln. Sie läßt sich durch Behandeln mit Alkali in organischen oder wässrigen Medien unter gleichzeitiger Verseifung durchführen<sup>20)</sup>. Ein Nachteil des Verfahrens in wässrigem Medium ist, daß die Isomerisierung über die freien Fettsäuren erfolgt, die für die Verwendung als Lackrohstoff wieder verestert werden müssen. Aus Leinöl oder Sojaöl durch Isomerisierung mit Alkali hergestellte Produkte sind im Handel.

Ein verbessertes Verfahren führt die Isomerisierung mittels Katalysator, z. B. Nickel oder Kobalt auf Kohle an den Ölen selbst durch<sup>21)</sup>. Der Betrag der Isomerisierung schwankt, je nach den Versuchsbedingungen, zwischen 30–70%. Die konjugierten Öle zeichnen sich durch beschleunigte Verkochbarkeit, vergrößerte Trockengeschwindigkeit und gute Wasserfestigkeit der erhaltenen Filme aus. Stellt man aus isomerisierten Ölen Ölalkydharze her, so zeigen diese eine schnellere Polymerisation. Die aus diesen Alkydharzen erhaltenen Filme sollen außer einer Verbesserung der Alkalifestigkeit und einer geringeren Vergilbung keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den aus nicht isomerisierten Ölen hergestellten Produkten zeigen<sup>22)</sup>.

Das zweite Verfahren, die Extraktion, ist ein altes Verfahren. Erinnert sei an das Tekaoil-Verfahren, bei dem aus Standöl durch Extraktion mit Aceton oder Alkohol die niedermolekularen Anteile entfernt werden. In Amerika sind in den letzten Jahren neue Verfahren ausgearbeitet worden, bei denen

<sup>20)</sup> T. F. Bradley, D. Richardson, Ind. Engng. Chem. 34, 237 [1942].

<sup>21)</sup> S. B. Radlove, H. M. Teeter, W. H. Bond, J. C. Cowan, J. P. Kass, Ind. Engng. Chem. 38, 997 [1946].

<sup>22)</sup> F. B. Falkenburg, A. W. Schwab, J. C. Cowan, H. M. Teeter, Ind. Engng. Chem. 33, 1002 [1946].

<sup>18)</sup> A. P. 2381884. <sup>19)</sup> s. 17).

die Öle mit polaren Lösungsmitteln, wie Furfurol<sup>23)</sup>, behandelt werden. Je nach dem Verhältnis Öl : Lösungsmittel werden entsprechende Anteile trocknender Öle mit erhöhter Jodzahl und solche mit niedriger Jodzahl, die als Speiseöle verwendet werden können, erhalten. Hervorgehoben sei das „Emersol“-Verfahren<sup>24)</sup>, bei dem Gemische von Fettsäuren in 90proz. Methanol um 0° zerlegt werden, und das „Solexol“-Verfahren<sup>24a)</sup>, bei dem Propan als Lösungsmittel benutzt wird.

Diese Verfahren bewirken eine Trennung der Öle in eine ungesättigtere und eine gesättigtere Fraktion. Stets zeigen die ungesättigten Anteile eines Öles eine bessere Löslichkeit im Extraktionsmittel als die gesättigten. In Amerika hat sich diese Trennung der Fettsäuren und Öle in besser und schlechter trocknende Anteile in den letzten Jahren mehr und mehr eingeführt.

Auch die Extraktion von Öalkydharnen, insbes. durch niedere, einwertige Alkohole, ist mehrfach bearbeitet worden<sup>25)</sup>.

### Die Herstellung von Öalkydharnen

Für die Herstellung von Öalkydharnen gibt es zwei wesentliche Methoden:

- 1) Das Einstufenverfahren: Dicarbonsäure, mehrwertiger Alkohol und freie Fettsäure werden in einem Verfahren umgesetzt,
- 2) Das Zweistufenverfahren: Das Monoglycerid wird entweder aus der freien Fettsäure und Polyalkohol (Fettsäure-monoglycerid-Methode) oder durch Umesterung von Öl mit Polyalkohol (Ölmonoglycerid-Methode<sup>26)</sup>) hergestellt und hierauf erst mit der Dicarbonsäure umgesetzt.

Die bei der Bildung eines Öalkydharnes möglichen Reaktionen sind folgende:

- 1) Die Additionsreaktion zwischen Dicarbonsäureanhydrid und Hydroxyl-Gruppen, die zu Dicarbonsäure-halbestern führt. Sie verläuft exotherm und ist bis zur Temperatur von 150° beendet,
- 2) Die Veresterung der Hydroxyl-Gruppen der Alkohol-Komponente mit den Carboxyl-Gruppen der Monocarbonsäure, der Dicarbonsäure oder der Dicarbonsäure-halbestern,
- 3) Umesterung zwischen den verschiedenen Estern,
- 4) Polymerisationsreaktion der ungesättigten Fettsäuren und ihrer Derivate.

Die wesentlichste Reaktion beim Aufbau eines Alkydharnes dürfte die Veresterungsreaktion sein. Die Änderung der Eigenschaften eines Öalkydharnes erfolgt hauptsächlich durch die Art und Menge des benutzten Öles. Der Ölgehalt ändert die Konstitution der Harzmolekeln. Wenn der Ölgehalt steigt, sinkt das Durchschnittsmolekulargewicht und die Verzweigung und Vernetzung nimmt ab<sup>27)</sup>.

Die nach dem Einstufenverfahren hergestellten Alkydharnen können Unterschiede gegenüber den nach dem Zweistufenverfahren erhaltenen zeigen. Auf Grund der Versuche von Goldsmith<sup>28)</sup> sollen die nach dem letzteren Verfahren erhaltenen Alkydharnen langsamer verestern und eine höhere Säurezahl besitzen. Eine Gelierung tritt schon bei erhöhten Säurezahlen ein. Das erhaltene Harz bleibt etwas klebriger und weicher.

Um diese Unterschiede zu erklären, hat Goldsmith Versuche durchgeführt, um die Reaktionsfähigkeit der Carboxyl-Gruppe in den Fettsäuren und in der Phthalsäure gegenüber den primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen des Glycerins vergleichend zu messen. Die Versuche sind im Bild 1 zusammengefaßt.

Man sieht, daß Phthalsäureanhydrid oder Phthalsäurehalbestern schneller mit der primären Hydroxyl-Gruppe des Glycerins reagieren als die Fettsäuren. Dagegen reagiert die sek. Hydroxyl-Gruppe schneller mit den Carboxyl-Gruppen der Fettsäuren.

Wenn ein Öalkydharn nach dem Einstufenverfahren, also durch gleichzeitiges Erhitzen von Phthalsäureanhydrid, Fettsäure und Glycerin hergestellt wird, reagiert das Phthalsäureanhydrid bis zu 150° mit den primären Hydroxyl-Gruppen des Glycerins unter Bildung des Phthalsäurehalbesters, der dann bevorzugt mit den primären OH-Gruppen weiterreagiert. Mit dem Verschwinden der primären Hydroxyl-Gruppen verlang-

samt sich die Reaktion; die Fettsäure reagiert mit den sek. Hydroxyl-Gruppen.

Wird jedoch das Alkydharn nach dem Zweistufenverfahren hergestellt, so ergibt sich ein anderer Verlauf. Die Monoglyceride enthalten vorzugsweise die Fettsäure an den primären OH-Gruppen verestert. Das Phthalsäureanhydrid findet also eine

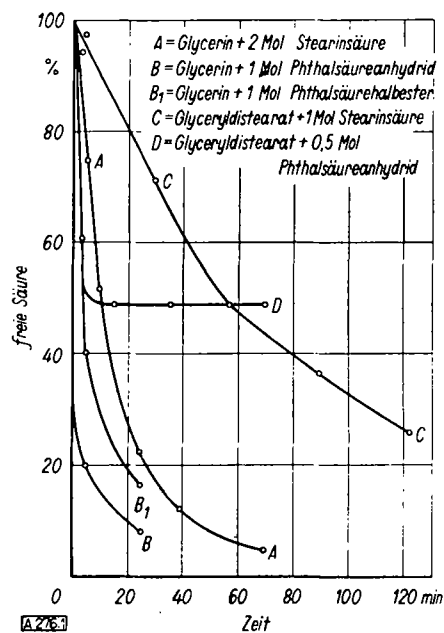


Bild 1

Veresterung von Alkydharnkomponenten mit Glycerin (nach Goldsmith)

geringere Menge an primären Hydroxyl-Gruppen für die Veresterung vor. Nach der Beendigung der Additionsreaktion des Phthalsäureanhydrids zum Phthalsäure-halbestern reagiert die verbleibende primäre Hydroxyl-Gruppe schneller mit dem Phthalsäure-halbestern. Die Reaktion verlangsamt sich, da keine Fettsäuren zur Veresterung mit den sek. Hydroxyl-Gruppen vorhanden sind, und die weitere Veresterung erfolgt mit der langsamen Geschwindigkeit des Halbesters. Es entstehen also nach dem Einstufenverfahren und nach dem Zweistufenverfahren verschiedene Alkydale (s. Bild 2).

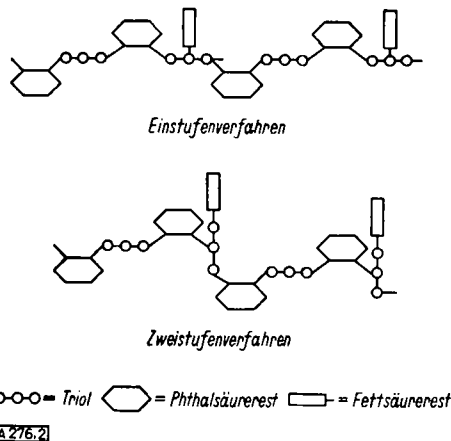


Bild 2

Schema eines Öalkydharnes

Die Unterschiede im Verhalten der nach dem Einstufenverfahren und nach dem Zweistufenverfahren hergestellten Alkydharnen können zurückgeführt werden auf die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der primären und sekundären Hydroxyl-Gruppen des Glycerins gegenüber den Carboxyl-Gruppen der Fettsäuren und der Phthalsäure.

Dieses Beispiel zeigt, daß selbst in einem Öalkydharn, das gleiche Zusammensetzung und gleichen Veresterungsgrad aufweist, die Makromolekel, auch wenn außerdem noch die Verteilungsfunktion übereinstimmt, einen unterschiedlichen Aufbau aufweisen kann. Es ist also möglich, Eigenschaften eines Öalkydharnes, wie Löslichkeit, Viscosität, Filmeigenschaften bei gleicher proz. Zusammensetzung nur durch Variation des Verfahrens zu ändern.

<sup>23)</sup> R. L. Kenyon, ebenda 40, 1162 [1948].

<sup>24)</sup> R. L. Demmerle, ebenda 39, 126 [1947]; vgl. diese Ztschr. 60, 83 [1948].

<sup>24a)</sup> Vgl. Chem.-Ing.-Technik 22, 18 [1950].

<sup>25)</sup> A. P. 1892425, DRP. 620302; H. J. Wright, R. N. Dupuis, Ind. Engng. Chem. 36, 1004 [1944].

<sup>26)</sup> DRP. 547517.

<sup>27)</sup> J. I. Lynas-Gray, Paint Techn. 12, 7 [1947].

<sup>28)</sup> H. A. Goldsmith, Ind. Engng. Chem. 40, 1205 [1948].

Bisher wurde nur über die klassischen Ölkalkydharze, die Umsetzungsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen und trocknenden Ölen gesprochen.

In dem letzten Jahrzehnt ist mehr und mehr versucht worden, diese klassischen Ölkalkydharze in Richtung auf andere hochmolekulare Stoffklassen, wie beispielsweise Polyamide, Polyurethane, Silicone, Polyvinyl-Verbindungen zu variieren. Eine Kombination dieser hochmolekularen Stoffe mit fertigen Ölkalkydharzen scheiterte in den meisten Fällen an der Unverträglichkeit der Komponenten. Es mußte deshalb nach Wegen gesucht werden, durch Einbau geeigneter Reaktionspartner in die Alkydharze das Aufbauprinzip der Alkydharze mit demjenigen anderer hochmolekularer Stoffe zu vereinigen.

### Stickstoff-haltige Polyester

Als erste seien die stickstoff-haltigen Alkydharze betrachtet. Verwendet man an Stelle des Glycerins das Glycerylamin<sup>29)</sup>, so wird ein Teil der Esterbindung des klassischen Ölkalkydharzes durch Amid- oder Imid-Bindungen ersetzt. Diese durch Amid- und Imid-Gruppen abgewandelten Alkydharze können mit niedrigerem Ölgehalt hergestellt werden. Die erhaltenen Harze zeigen eine sehr niedrige Säurezahl, bedingt durch das durch die Amid-Gruppe bewirkte verzögerte Gelieren. Die Harze trocknen schneller zu harten, wasserfesten Überzügen.

Ähnliche Produkte werden durch Einkondensieren von Aminocarbonsäuren, Aminoalkoholen oder Lactamen erhalten. Aminocarbonsäuren und Acylaminocarbonsäuren, wie Phthalylglykokoll, werden unter Zusatz von ein- oder zweibasischen Carbonsäuren mit zwei- oder dreiwertigen Alkoholen kondensiert<sup>30)</sup>. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte sind mit Acetylcellulose in jedem Verhältnis verträglich.

Caprolactam läßt sich über die Imino-Gruppe in die Polyester einbauen<sup>30a)</sup>. Die Herstellung dieser Harze ist ohne Gefahr der Gelierung bis zu sehr niedrigen Säurezahlen möglich. Die erhaltenen Harze zeichnen sich durch verbesserte Verträglichkeit aus. So sind z. B. caprolactam-haltige Polyester mit Celliten mischbar.

Ein Polyesteramid, das durch Kondensieren von Adipinsäure, Äthylenglykol und Äthanolamin erhalten, mit Diisocyanaten verlängert<sup>31)</sup> und hierauf mit Formaldehyd, formaldehyd-abspaltenden Stoffen, Diisocyanaten oder anderen Stoffen vernetzt<sup>32)</sup> wird, liegt den Vulcaprenen zugrunde.

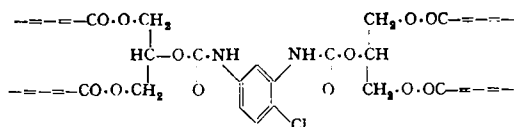
Die Hauptanwendung dieser Stoffklasse liegt auf dem Kunststoffgebiet; sie wird aber auch als Lackrohstoff betrachtet<sup>33)</sup>.

In die Gruppe der durch Stickstoff modifizierten Polyester gehören auch die Umsetzungsprodukte mit Isocyanaten. So lassen sich hydroxyl-gruppenhaltige Polyester mit Monoisocyanaten umsetzen<sup>34)</sup>. Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch eine erhöhte Wasserfestigkeit und Härte aus.

Besonders bedeutungsvoll wurde die Anwendung von Di- und Polyisocyanaten<sup>35)</sup>, die zu den Urethanölen und den neuen Lackrohstoffen: Desmophen, Desmodur führten.

### Urethanöle

Trocknende Öle werden mit Polyalkoholen, wie z. B. Glycerin, zu Diglyceriden umgeestert. Diese Umesterung findet bei 250–280° in Gegenwart von Katalysatoren statt. Die erhaltenen Diglyceride werden mit 1 Mol Diisocyanat umgesetzt. Im Idealfalle entsteht eine Molekel der Zusammensetzung:



Die Molverhältnisse zwischen Leinöl und Polyalkoholen können variiert und so Urethanleinöle verschiedener Eigenschaften hergestellt werden. Vergrößert man den Anteil an Polyalkoho-

len, so entstehen neben den Diestern in zunehmendem Maße Monoester, die gegenüber den Diestern größere Verknüpfungsmöglichkeiten zulassen. Hierdurch steigt die Viscosität der Urethanleinöle, bis Vernetzung eintritt. Verringert man den Anteil an Polyalkohol, so enthält der Diester unverändertes Leinöl. Hiermit ist der Bereich günstigster Zusammensetzung der Urethanleinöle abgesteckt.

Einen Vergleich der Urethanleinöle mit Alkydharzen in Bezug auf das Öl-Polyalkohol-Verhältnis zeigt Bild 3.

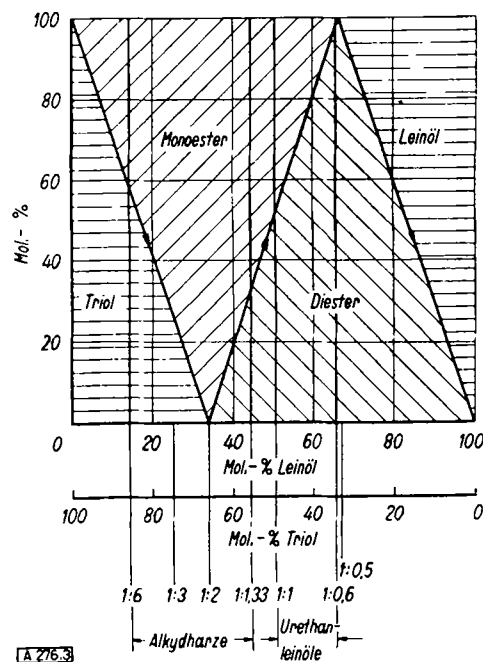


Bild 3

Vergleich von Ölkalkydharzen mit Urethanölen

Auf der Abszisse sind Molprocente Leinöl bzw. Polyalkohol, auf der Ordinate Molprocente der entsprechenden Mischung, unter der vereinfachenden Annahme, daß keine weiteren Ester vorhanden sind, aufgetragen.

Das Alkydal-Gebiet liegt, wenn man das Mischungsverhältnis Leinöl : Triol betrachtet, zwischen 1:6 bis 1:1,33, während bei dem Urethanleinöl das Gebiet zwischen 1:1 und 1:0,6 liegt. Man erkennt, daß die Alkydharze vornehmlich im Gebiet der Monoester, die Urethanleinöle im Gebiet der Diester liegen.

Die Zusammensetzung der Isocyanatleinöle kann durch die Polyalkohole, wie z. B. Glycerin, Trimethyloläthan, Hexantriol, Pentaerythrit und durch die benutzten Diisocyanate variiert werden. Aromatische Diisocyanate, wie Chlorphenylen-diisocyanat und Toluylendiisocyanat ergeben die besten Produkte. Ersetzt man die aromatischen durch aliphatische Diisocyanate, wie z. B. Hexamethylen-diisocyanat, so büßen die Öle bei einer vergrößerten Elastizität die schnelle Trockenfähigkeit ein.

Die Urethan-Gruppierungen machen die Urethanleinöle wasserfester und schwerer verseifbar. Durch die Anwesenheit der 4 Reste trocknender Fettsäuren erklärt sich die gute Trocknung dieser Isocyanatleinöle, ähnlich wie der Übergang von den Glykol- zu den Glycerin- und Pentaerythrit-estern trocknender Fettsäuren eine Trocknungsbeschleunigung bewirkt.

Als Vorteile der Isocyanat-Leinöle gegenüber den polymerisierten Leinölen seien folgende genannt:

- 1) Rasche An- und Durchtrocknung
- 2) Erhöhte Wasserfestigkeit
- 3) Erhöhte Chemikalienbeständigkeit, bes. gegenüber verdünnten Säuren und Alkalien
- 4) Gute Verträglichkeit mit basischen Pigmenten
- 5) Gutes elektrisches Isoliervermögen
- 6) Geringer Stoffverlust.

Im Vergleich zu den Ölkalkydharzen können die Isocyanat-Leinöle in Bezug auf Trocknung und Wasserfestigkeit mit den besten Ölkalkydharzen verglichen werden. Nachteilig ist die geringere Lichtechtheit und der verminderte Glanz der Anstriche.

<sup>29)</sup> H. J. Wright, R. N. Dupuis, Ind. Engng. Chem. 38, 1303 [1946].

<sup>30)</sup> DRP.-Anmeldung J 67976 vom 5. 10. 1940 (I.G. Leverkusens).

<sup>30a)</sup> DRP. 1 71430 v. 29. 1. 42 (I.G. Uerdingen).

<sup>31)</sup> Brit. P. 574134.

<sup>32)</sup> Brit. PP. 579857; 581143–44; 581146; 581410.

<sup>33)</sup> Brit. P. 585205.

<sup>34)</sup> DRP.-Anmeldung J 67183 vom 11. 6. 1940 (I.G. Uerdingen).

<sup>35)</sup> O. Bayer, diese Ztschr. 69, 257 [1947].

## Desmodur, Desmophen

Ähnlich der Umsetzung, die zu Urethanleinen führt, können Diisocyanate auch mit anderen Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen zu hochmolekularen filmbildenden Stoffen umgesetzt werden. Für das Lackgebiet haben sich Hydroxylgruppen-haltige Polyester als besonders geeignet erwiesen. Die für diese Reaktion notwendigen Polyester und Diisocyanate haben als Lackrohstoffe unter den Namen „Desmophen“ und „Desmodur“ Eingang in die Lackindustrie gefunden. Die Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Typen:

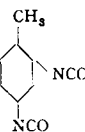
	Zusammensetzung		Kombination mit Desmodur
	Dicarbonsäure	Polyalkohol	
Desmophen 1200	3 Mol Adipinsäure	1 Mol Triol 3 Mol Diol	hochelastisch
Desmophen 1100	3 Mol Adipinsäure	2 Mol Triol 3 Mol Diol	↓  sehr hart
Desmophen 900	3 Mol Adipinsäure	4 Mol Triol	
Desmophen 800	2,5 Mol Adipinsäure + 0,5 Mol Phthalsäure	4 Mol Triol	
Desmophen 200	1,5 Mol Adipinsäure + 1,5 Mol Phthalsäure	4 Mol Triol	
	Desmodur T		
	Desmodur TH:	1 Mol Triol + 3 Mol Diisocyanat	

Tabelle 3

Zusammensetzung der wichtigsten Desmophen- und Desmodur-Typen

Durch die Auswahl der Polyester und Diisocyanate kann der Filmcharakter von weichen, elastischen bis zu harten Überzügen variiert werden.

Geradkettigerer Polyester und geringerer Vernetzungsgrad ergeben weichere Produkte, verzweigtere Polyester, höherer Vernetzungsgrad und der Einbau aromatischer Ringe bewirken härtere Produkte.

Für die Verarbeitung werden Desmophen und Desmodur in Lösungen vereinigt. Diese verarbeitungsfertigen Mischungen stellen einen neuen Typ, den „Reaktionslack“ dar, bei dem erst im Lackauftrag die Reaktion zwischen den Komponenten zu einem vernetzten hochmolekularen, unlöslichen Film stattfindet. Aus diesem Grunde sind die angesetzten Mischungen auch nur begrenzte Zeit haltbar.

Die Filmeigenschaften können durch folgende Variationen beeinflusst werden:

- 1) Auswahl der Desmophen- und Desmodur-Komponente,
- 2) Veränderung des Mengenverhältnisses Desmophen: Desmodur
- 3) Temperatur.

Die aus Desmophen und Desmodur hergestellten Überzüge zeichnen sich besonders durch folgende Eigenschaften aus:

- 1) hervorragende Haftfestigkeit (Glas, Kunststoff, Leichtmetall)
- 2) gute Elastizität des Filmes bei hervorragender Oberflächenhärte
- 3) gute Beständigkeit gegen Wasser, Chemikalien und Lösungsmittel
- 4) hochwertige elektrische Eigenschaften
- 5) sehr gute Alterungsbeständigkeit.

## Silicium-haltige Polyester

Beim Umsatz eines Alkydharzes mit einem in organischen Lösungsmitteln löslichen Polykieselsäureester tritt Umesterung zwischen den Hydroxyl-Gruppen des Alkydharzes und den Ester-Gruppen des Polykieselsäureesters ein und führt zu einer vernetzten Struktur. Die erhaltenen Filme zeichnen sich durch Härte und Lichtbeständigkeit aus<sup>36)</sup>.

<sup>36)</sup> Am. P. 2395880.

Patterson ist es gelungen, Alkydharze mit Siliconen zu kombinieren<sup>37)</sup>. Diese Mischungen zeigen größere Härte, höhere Wärmefestigkeit und verbesserte Alkalibeständigkeit als die Alkydharze.

Eine andere Richtung hat den Umsatz der Grundverbindungen der Siliconchemie mit Polyestern bearbeitet. So wurde z. B. ein durch Ricinusöl modifiziertes Alkydharz kondensiert mit dem Hydrolysenprodukt des Phenyl-siliciumtrichlorids<sup>38)</sup>. Das erhaltene Harz liefert Überzüge ausgezeichneter Wasser- und Chemikalienfestigkeit, und guter Haftung.

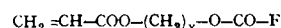
## Vinyl-Verbindungen und Polyester

Einleitend seien Versuche, Fettsäuren mit estergruppen-haltigen Polyvinyl-Verbindungen zu vereinigen, geschildert.

Die Umesterung des Polyacrylsäure-esters mit dem Diglycerid trocknender Fettsäuren wurde bearbeitet<sup>39)</sup>. Das Diglycerid des Leinöls wird in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit Polyacrylsäureester auf 200–300° erhitzt. Das Harz, das sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen löst, ist für lufttrocknende Anstriche geeignet.

Ähnlich wurde die Umesterung des Polyvinylacetats mit freier Fettsäure durchgeführt.

Acrylsäure und  $\alpha$ -substituierte Acrylsäuren lassen sich mit Glykolen und Fettsäuren zu Verbindungen vom Typ:



umsetzen, die durch Polymerisation in hochmolekulare, filmbildende Substanzen übergeführt werden<sup>40)</sup>. Die Eigenschaften dieser Stoffe werden bei gleicher Zusammensetzung durch die Reihenfolge, in der die Komponenten umgesetzt werden, verändert<sup>41)</sup>.

Der Gedanke, monomere Vinyl-Verbindungen direkt mit trocknenden Ölen oder Polyestern umzusetzen, ist alt.

Schon 1900 wurde in einem Patent von Cronstein die Vereinigung von Styrol mit Leinöl erwähnt<sup>42)</sup>. In den 20er Jahren wurde Vinylacetat mit trocknenden Ölen, wie Leinöl, Sojaöl, Harzöl, umgesetzt<sup>43)</sup>. Ein aus Standöl-Extrakt hergestelltes Produkt ist als „Olovin“ bekannt geworden. In ähnlicher Weise sollen Vinylhalogenide oder Butadiene benutzt werden können. Dupont beschreibt den Umsatz verschiedener Vinyl-Verbindungen mit filmbildenden Substanzen, wie Cellulose-Derivaten, Harzen und natürlichen Ölen<sup>44)</sup>. U. a. wird der Umsatz von Styrol mit rohen und vorbehandelten Ölen und mit Alkydharzen mit und ohne Lösungsmittel behandelt. Zur gleichen Zeit ließ sich die ehemalige I.G.-Farbenindustrie A. G. ein Verfahren schützen, das die Umsetzung von Umwandlungsprodukten trocknender und halbtrocknender Öle mit den verschiedensten Vinyl-Verbindungen beschreibt<sup>45)</sup>. In diesen Patenten werden neben anderen Vinyl-Verbindungen monomere aliphatische, hydroaromatische und mehrkernige aromatische Vinyl-Verbindungen genannt. In speziellen Patenten wird die Umsetzung von natürlichen Ölen mit Vinyl-Verbindungen in Form von Emulsionen<sup>46)</sup> und die Mischpolymerisation von Styrol und vorbehandelten Harz-Holzlösungen<sup>46)</sup> beschrieben. Im letzten Jahrzehnt sind von der englischen Firma Barger eine Reihe von Patenten veröffentlicht, die auf spezielle Verfahren zur Vereinigung von Styrol mit vorbehandelten Ölen oder Alkydharzen gerichtet sind<sup>44)</sup>.

Die Arbeiten, Styrole mit trocknenden Ölen zu neuen Lackrohstoffen umzusetzen, haben während und nach dem 2. Weltkrieg einen starken Antrieb erhalten. Diese Entwicklung hat dieselben Gründe, wie sie für die Entwicklung der Nitrocelluloselacke nach dem 1. Weltkrieg maßgebend waren. Die großen Lager und die vorhandenen Produktionsstätten für Nitrocellulose nach dem ersten Weltkrieg waren der Anlaß, neue Verwendungen für Nitrocellulose zu suchen. Diese Arbeiten führten in den 20er Jahren zu der Entwicklung der Nitrocelluloselacke. Die während des 2. Weltkrieges zur Herstellung des synthetischen Buna besonders in Amerika erbauten Produktionsstätten für Styrol sind der Anlaß für eine ähnliche Entwicklung, diesen Stoff für die Lackindustrie in eine brauchbare Form zu bringen.

Polystyrol hat als solches auf Grund seiner unbefriedigenden Eigenschaften, wie geringer Verträglichkeit mit anderen Filmbildnern, beschränkter Löslichkeit, schlechter Pigmentierbarkeit, Sprödigkeit bei geringer Mischbarkeit mit Weichmachern,

<sup>37)</sup> Ind. Engng. Chem. 39, 1376 [1947].

<sup>38)</sup> Brit. P. 583754.

<sup>39)</sup> A. P. 2441068, Brit. P. 581897.

<sup>40)</sup> A. PP. 2349768; 2109877; Brit. P. 461979.

<sup>41)</sup> A. V. Blom: Organic Coatings [1944], S. 95.

<sup>42)</sup> DRP. 563202, Brit. P. 362845, DRP. 573208, 609960, 711730.

<sup>43)</sup> Brit. P. 17378.

<sup>44)</sup> Brit. P. 573809; 573835; 580912; 580913; 609750; 622948-49; 630022;

A. P. 2392710.

<sup>45)</sup> DRP. 580234 und 588306-07.

<sup>46)</sup> A. P. 2225534.

<sup>47)</sup> DRP. 548151.

<sup>48)</sup> A. P. 1975959.

mäßigem Glanz und Thermoplastizität keine große Bedeutung als Lackrohstoff erlangt.

Aus diesem Grunde ist im letzten Jahrzehnt eine Reihe von Arbeiten durchgeführt worden, um durch den Umsatz von Styrol mit trocknenden Ölen oder Ölalkydharn zu technisch herstellbaren und anwendungstechnisch brauchbaren Produkten zu gelangen. Beim Umsatz von Styrol mit trocknenden Ölen mit oder ohne Lösungsmittel erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, entweder homogene oder heterogene Reaktionsprodukte. Nur die homogenen Reaktionsprodukte, die klare Filme ergeben, können als Lackrohstoffe verwendet werden. Es gibt keine Standardvorschrift, nach der Öle oder Ölalkydharn mit Styrol umgesetzt werden können. Zur Herstellung von styrolisierten Ölalkydharn kann das Styrol mit dem fertigen Ölalkydharn, mit der freien Fettsäure oder mit dem durch Umesterung erhaltenen Monoester-Gemisch, die hierauf erst zu Alkydharn verkocht werden, umgesetzt werden.

Ein für die Umsetzung von Styrol mit Ölen oder Ölalkydharn häufig benutzter Ansatz hat die Zusammensetzung:

25% Ölalkydharn, 25% Styrol, 50% Xylol.

Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der englischen Forscher *Hewitt* und *Armitage*<sup>49)</sup>, daß homogene, klare Reaktionsprodukte nur erhalten werden, wenn das benutzte Öl eine bestimmte Mindestviscosität aufweist und einen gewissen Mindestgehalt an konjugierten Doppelbindungen besitzt. So läßt sich Synourinöl nur zu klaren Produkten verkochen, wenn es eine Viscosität von mehr als 19 Poisen besitzt (Tabelle 4).

Viscosität des Ausgangsöls in Poisen	Filmaussehen	Styrol-Gehalt in %
5	trübe	39,3
12,3	trübe	39,2
14,7	trübe	39,1
17,55	trübe	39,1
19,3	wolkig	43,6
19,4	klar	44,5
21	klar	39,7
23	klar	40,6
30	klar	39,8

Tabelle 4  
Styrolisiertes Ricinenöl verschiedener Viscosität

Weitere Versuche<sup>50)</sup> zeigten jedoch, daß diese Bedingungen nur für den oben angegebenen Versuch in Gegenwart von Xylol als Lösungsmittel gelten. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen kann man auch aus unkonjugierten und nicht vorbehandelten Ölen niedriger Viscosität homogene Reaktionsprodukte und klare Filme erhalten.

Die Polymerisation des Styrols in Gegenwart von trocknenden Ölen oder Ölalkydharn zeigt ähnliche Reaktionsmerkmale wie die Polymerisation des reinen Styrols. So nimmt mit zunehmender Reaktionszeit die Viscosität der Reaktionslösung zu. Diese Viscositätszunahme ist durch die Polymerisation des Styrols bedingt. Die Styrol-Aufnahme ist abhängig von der eingesetzten Styrol-Menge. Sie beträgt in den für das Anstrichgebiet wichtigen Produkten 10–50%.

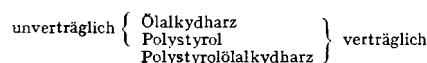
Werden die Versuche in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, so sinkt mit zunehmender Xylol-Konzentration die Viscosität. An Stelle des Xylols können auch andere Lösungsmittel, wie Benzin oder Terpene<sup>50a)</sup> angewandt werden. Die Lösungsmittel beeinflussen die Reaktion zwischen Styrol und Ölalkydharn. Ein Zusatz von Terpen steigert die Verträglichkeit und erlaubt, die Polymerisation auch mit Ölen oder Ölalkydharn höherer Viscosität durchzuführen, die sonst zum Gelieren neigen würden. Beispielsweise haben *Hewitt* und *Armitage* unter Anwendung eines Ansatzes aus 25% Styrol, 25% dehydratisiertem Ricinusöl (100 Poisen) und 50% einer Mischung aus Xylol und Dipenten eine stabile Lösung mittlerer Viscosität erhalten, deren Feststoff aus 45% Polystyrol und 55% Öl besteht.

<sup>49)</sup> J. Oil Col. Chem. Assoc. 29, 109 [1946].  
<sup>50)</sup> Die diesen Ausführungen zugrundeliegenden Versuche wurden von Dr. K. Raichle und Dr. E. Eimers ausgeführt.  
<sup>50a)</sup> Brit. Pat. 580912, 580913.

Häufig entstehen bei den Versuchen, Styrol mit Ölen oder Ölalkydharn zu polymerisieren, trübe Produkte. Diese Trübung ist bedingt durch die Unverträglichkeit des Polystyrols mit dem Öl oder Ölalkydharn. Nach kurzer Reaktionszeit zeigen alle Reaktionsprodukte Trübung, die jedoch häufig bei bestimmten Reaktionsbedingungen nach verlängerter Reaktion, d. h. vergrößerter Styrolaufnahme, zurückgeht. Es gibt die verschiedensten Möglichkeiten, durch Änderung der Reaktionsbedingungen zu verträglichen Produkten zu gelangen. Genannt seien: langsames Zutropfen des Styrols, Anwendung hoher Temperatur, Katalysatoren, Variierung der Lösungsmittel, Harzzusätze.

Die Ursachen der Trübung sind noch nicht eindeutig geklärt. Die Literaturangaben widersprechen sich, so daß die Frage, ob es sich bei den Reaktionsprodukten nur um physikalische Mischungen von Polystyrol in Ölen oder Ölalkydharn, um chemische Umsetzung des Styrols mit den Fettsäuremolekeln oder um beides handelt, nicht eindeutig beantwortet werden kann.

Polystyrol ist unverträglich mit Alkydharn. Die Umsetzung von Styrol mit Ölalkydharn führt jedoch zu verträglichen Produkten. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man annehmen dürfte, daß ein Umsetzungsprodukt des Styrols mit dem Ölalkydharn die Verträglichkeit zwischen unverträglichem Polystyrol und dem Ölalkydharn bewirken würde, wie es das folgende Schema zeigt:



Verträgliche Produkte wären bedingt durch ein bestimmtes Verhältnis von Ölalkydharn : Eigenpolymerisat : Styrolölalkydharn. Alle Versuchsbedingungen, die dieses Verhältnis verändern, ändern ebenfalls auch die Verträglichkeit.

Um diese Vorstellung zu prüfen, muß die Frage beantwortet werden, welche Reaktionsprodukte entstehen bei der Reaktion des Styrols in Gegenwart von trocknenden Ölen oder Alkydharn. Ein gemäß dem obigen Schema angenommenes Umsetzungsprodukt zwischen Styrol und Ölen oder Ölalkydharn muß bei der Analyse durch das Auffinden von styrolisierten Fettsäuren nachweisbar sein. Bild 4 zeigt den benutzten Analysengang.

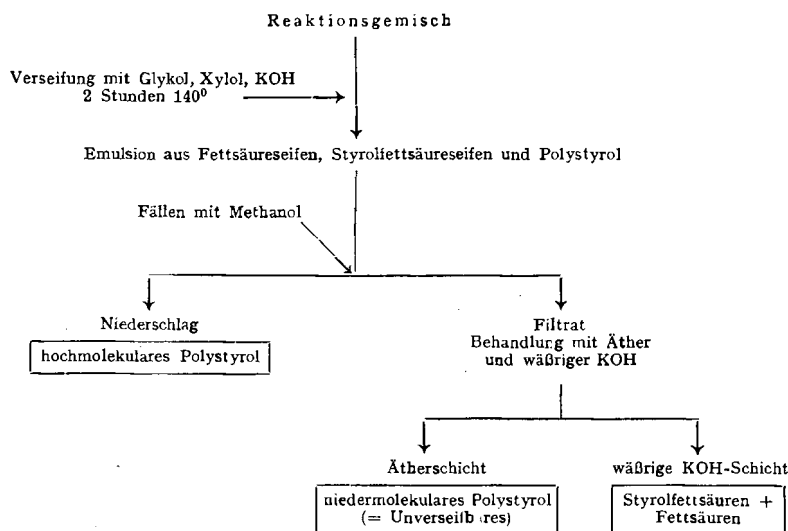


Bild 4  
Trennungsgang für styrolisierte Öle und Ölalkydharn.

Die Analysenergebnisse an styrolisierten Ölen und Ölalkydharn lassen erkennen:

Eine synthetische Mischung aus Polystyrol und Leinöl in Xylol läßt sich nach der beschriebenen Analysenmethode quantitativ in Polystyrol und Fettsäure der theoretischen Säurezahl zerlegen. Aus den styrolisierten Ölen erhält man in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen saure Fraktionen, die im Vergleich zu den Fettsäuren des benutzten Öles eine wesentlich niedrigere Säurezahl aufweisen. Diese Fraktionen ändern ihre Säurezahl auch nach häufigem Umfällen nicht. Durch Ultrarotmessungen wurden in derartigen Fraktionen sowohl die charakter. Bande des aromatischen Ringes des Styrols wie die der Carboxyl-Gruppe der Fettsäure nachgewiesen<sup>51)</sup>. Auf Grund dieser Ergebnisse müssen diese Fraktionen als Styrolfettsäuren angesprochen werden. Ähnliche Ergebnisse beschreiben *F. Riese*, *H. M. Schröder* und *R. L. Terrill*, sowie

<sup>51)</sup> *H. Brunner*, *R. Tucker*, Research 2, 42 [1949].



H. Brunner, D. R. Tucker<sup>52</sup>). Neben den styrol-haltigen Fettsäure-Frak-tionen wird der größere Teil des eingesetzten Styrols als Polystyrol ge-funden. Nach mehrfachem Umfällen zeigt dieses Polystyrol keine Säure-zahl mehr. Auf Grund dieses Befundes und der Analyse ist es als reines Polystyrol anzusprechen.

Aus diesen Ergebnissen muß man auf eine Eigenpolymeri-sation des Styrols und eine Umsetzung des Styrols mit den Fettsäuren der Öle schließen. Das Verhältnis beider ne-beneinander verlaufenden Reaktionen ist u. a. abhängig von der Natur der angewandten Öle und der Reaktionsbedingungen.

Der Reaktionsmechanismus sei an Hand folgender Zu-sammenstellung diskutiert:

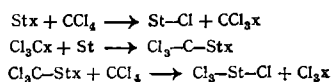
- 1) Kettenanregung:
 
$$2 \text{ St} \rightarrow x\text{St}-\text{Stx} \quad (\text{thermische Anregung})$$

$$\text{Rx} + \text{St} \rightarrow \text{R}-\text{Stx} \quad (\text{radikalische Anregung})$$
- 2) Kettenwachstum:
 
$$\text{R}-\text{Stx} + \text{St} \rightarrow \text{R}-\text{St}_2\text{x}$$
- 3) Kettenabbruch:
 
$$2 \text{ St}_n\text{x} \rightarrow \text{St}_n-\text{St}_n \quad (\text{Kupplung})$$

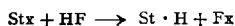
$$2 \text{ St}_n\text{x} \rightarrow \text{St}_n + \text{St}_n \quad (\text{Disproportionierung})$$
- 4) Kettenübertragung:
  - a)  $\text{St}_n\text{x} + \text{HF} \rightarrow \text{St}_n-\text{H} + \text{Fx}$
  - b)  $\text{Fx} + \text{St} \rightarrow \text{F}-\text{Stx}$
  - c)  $\text{St}_n\text{x} + \text{HL} \rightarrow \text{St}_n-\text{H} + \text{Lx}$
  - $\text{Lx} + \text{St} \rightarrow \text{L}-\text{Stx}$
- 5) Mischpolymerisation:
 
$$\text{St}_n\text{x} + \text{F} \rightarrow \text{St}_n-\text{Fx}$$

$$\text{St}_n-\text{Fx} + \text{St} \rightarrow \text{St}_n-\text{F}-\text{Stx}$$

Das Reaktionsschema erklärt sowohl die Eigenpolymerisation des Styrols als auch die Reaktion zwischen Styrol und Fett-säuren. Die Reaktionen 1–3 beschreiben die Polymerisation des Styrols im Sinne des für die Polymerisation von Vinyl-Verbin-dungen angenommenen Reaktionsschemas: Kettenanregung, Kettenwachstum, Kettenabbruch. Die Reaktionen 4a und 4b verdeutlichen die Vereinigung des Styrols mit der Fettsäure eines Öles oder einer Alkydharzmolekel auf Grund der bes. von Mayo entwickelten Vorstellung einer Übertragungsreaktion<sup>53</sup>). Unter einer Übertragungsreaktion versteht man die Übertragung der Aktivität einer wachsenden polymeren Molekel auf eine andere Molekel in der Reaktionsmischung. Ein Vorgang dieser Art erklärt auch die Wirkung eines Lösungsmittels auf den Ablauf einer Polymerisation, wie es die Formeln 4c und d des Schemas aufzeigen. So reagiert bei der Polymerisation des Styrols in Tetrachlorkohlenstoff das Styrol-Radikal mit einer Molekel des Tetrachlorkohlenstoffs unter Bildung eines  $\text{CCl}_3$ -Radikals, das eine neue Polymerisationskette startet, wie es die folgenden For-meln zeigen:

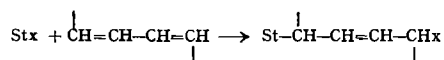


In gleicher Weise muß man eine Übertragungsreaktion der wachsenden Styrol-Kette mit dem Fettsäure-Rest annehmen. Das Styrol-Radikal entzieht der Fettsäure ein Wasserstoffatom:



Hierdurch wird die wachsende Polystyrol-Kette beendet und ein Fettsäure-Radikal gebildet, das der Anfang einer neuen Po-lymerisationskette werden kann. Welches Wasserstoff-Atom der Fettsäure reagiert, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich ist es das Wasserstoff-Atom der Methylen-Gruppe in Nachbarstellung zur Doppelbindung, vielleicht aber auch zur Carboxyl-Gruppe. Auf die letzte Möglichkeit weist ein amerikanisches Patent hin<sup>54</sup>). Äthylen wird in Gegenwart von Monocarbonsäuren polymerisiert. Das wachsende Polyäthylenradikal reagiert mit der Monocarbonsäure an der  $\alpha$ -Methylen-Gruppe. (Für diese Reaktionsart ist der Begriff Telomerisation eingeführt worden<sup>55</sup>)).

Außer dieser Möglichkeit wäre aber auch daran zu denken, wie es Hewitt und Armitage spez. bei Ölen, die konjugierte Doppel-bindungen enthalten, getan haben, daß sich Styrol-Radikale an eine konjugierte Doppelbindung des Fettsäure-Restes addieren.



Dieses wäre eine echte Mischpolymerisation.

Auf Grund der bisherigen Versuche ist eine Entscheidung zwi-schen diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten: Übertragungs-reaktion oder Mischpolymerisation nicht möglich. Ohne sich auf eine dieser Möglichkeiten festzulegen, soll das Wesentliche noch einmal herausgestellt werden. Die Reaktion eines Styrol-Radi-kals mit dem Fettsäure-Rest.

An Stelle des Styrols können andere polymerisierbare Verbin-dungen, wie  $\alpha$ -Methylstyrol<sup>57</sup>), Cyclopentadien<sup>56</sup>), Furylathylen<sup>59</sup>) Methacrylsäureester und Furylacrylsäure<sup>58</sup>), Alloocimen<sup>60</sup>) ver-wendet werden.

Die Kombination von Styrol mit Ölen oder Ölalkydhharzen ändert die Eigenschaften der Öle und Ölalkydhharze in der glei-chen Richtung, wie es der Übergang von den Öllacken zu den Öl-harzlacken oder von den Ölen zu den Alkydalen andeutet. Einen Vergleich verschiedener styrolisierter Ölalkydhharze mit Ölalkyd-harzen zeigt Tabelle 5 (S 333).

Die Trocknungsgeschwindigkeit ist stark erhöht. Durch Einbau des Styrols ist es möglich, Produkte zu erhalten, die als Lack in 15–30 min staubtrocken und in 30–60 min durchgetrock-net sind. Die Trocknungsgeschwindigkeit der aus den styrolisierten Ölalkydhharzen hergestellten Lacke ist vom Styrol-Ge-halt, der Zusammensetzung des Alkydharzes, wie Ölgehalt, Öl-art, vom Kondensationsgrad und von der Verdampfungsge-schwindigkeit der benutzten Lösungsmittel abhängig. Sie kann in weiten Grenzen eingestellt werden. Die Erhöhung der Trocken-geschwindigkeit ist durch den Gehalt an Polystyrol bedingt; da-durch wird die physikalische Trocknung des Filmes stark be-schleunigt. Außerdem findet zum Unterschied zu anderen Binde-mitteln, wie Nitrocellulose oder Vinyl-Verbindungen, die nur physikalisch trocknen, auch eine chemische Trocknung statt.

Als Lösungsmittel für styrolisierte Ölalkydhharze sind vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe, ferner Ester, Ketone, Äther geeignet. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können mit-terwandt, Alkohole müssen vermieden werden.

Die Verträglichkeit der Styrol-Ölalkydhharze ist begrenzt. Harnstoff- und Melaminharze können in kleinen Mengen beige-geben werden.

Neben der schnellen Trocknung ist besonders die hervorra-gende Filmhärte und Filmelastizität zu erwähnen. Ein Film aus styrolisiertem Ölalkydhharz erreicht in 1 h die Härte, die ein normaler Ölalkydhharzfilm erst in 20 h erreicht.

Eingebrannte Filme erreichen die Härte und Eigenschaften von Harnstoff-Alkydalmischungen. Die Einbrenntemperatur kann niedrig gehalten werden; es ist mit entsprechenden Typen möglich, in 10 min Einbrenndauer bei 65° harte Filme zu erhalten.

Die Wasser- und Alkalifestigkeit ist gegenüber den Al-kydharzen ausgezeichnet. Die bisher durchgeführten Bewit-terungsversuche sind günstig verlaufen.

Die Vorteile der styrolisierten Ölalkydhharze gegenüber den Ölalkydhharzen seien zusammengefaßt:

- 1) Schnelle Trocknung,
- 2) Verbesserte Härte bei guter Elastizität,
- 3) Erhöhte Wasser- und Chemikalienfestigkeit,
- 4) Erhöhte Lichtechtheit,
- 5) Wetterfestigkeit.

Die verbesserte Härte, die erhöhte Wasserfestigkeit und Licht-echtheit der Produkte sind durch den Einbau des Styrols be-dingt. Sie liegen in der durch die Eigenschaften des Polystyrols erwarteten Richtung.

Im Vergleich zu Ölalkydhharzen bedürfen einige Eigenschaften besonderer Beachtung. In Klarlacken ist der Glanz der aus Styrol-Ölalkydhharzen gewonnenen Filme gut. Die Verträglich-keit mit Pigmenten ist geringer als in Alkydharzen, besonders in pigmentierten Lacken der schnelltrocknenden Type ist eine ge-ringere Pigmentaufnahme als in Ölalkydhharzen vorhanden. Die schnelltrocknenden Lacke sind schwieriger verstreichbar; ihr Hauptanwendungsgebiet dürfte deshalb in Spritzlacken liegen.

Die verschiedenen Eigenschaften, wie schnelle Trocknung, Glanz, Pigmentierbarkeit und Verstreichbarkeit sind voneinander abhängig. Es ist jedoch immer möglich, aus den verschiedenen

<sup>52</sup>) F. Riese, Chem. Weekblad, 44, 482 [1948]; H. M. Schröder, R. L. Ter-rill, J. Amer. Oil Chem. Soc. 26, 153 [1949]; H. Brunner, D. R. Tucker, Research 2, 42 [1949].

<sup>53</sup>) J. Amer. Chem. Soc. 65, 2324 [1943].

<sup>54</sup>) Am. P. 2433016.

<sup>55</sup>) Am. P. 2409683.

<sup>56</sup>) Am. P. 2404836, DRP. 713697.

<sup>57</sup>) Broschüre Styrenated Drying Oils der Dow Chemical Comp., Brit. P. 621542. <sup>58</sup>) Am. P. 2454294. <sup>59</sup>) Am. P. 2401769. <sup>60</sup>) DRP. 713697.



Typen styrolisierter Ölalkydharze für bestimmte Anwendungsgebiete die Type mit den gewünschten Eigenschaften auszuwählen.

Ungesättigte Polyester (Kontaktharze)

Durch die Entwicklung der ungesättigten, nicht durch Öl modifizierten Polyester im letzten Jahrzehnt ist das Kunststoffgebiet in überraschendem Maße bereichert worden. Die ersten Polyester auf Maleinsäure-Basis erschienen 1942, auf Allylalkohol-Basis 1941 im Handel. Diese ungesättigten Polyester sind auf dem Kunststoffgebiet unter der Bezeichnung Kontaktharze oder low pressure laminating resins bekannt geworden. Diese ungesättigten Polyester gewinnen nach anfänglichen Schwierigkeiten auch für die Anstrichtechnik Bedeutung.

Ungesättigte Polyester können in zweifacher Weise aufgebaut werden, durch Einführen der ungesättigten Bindung über die Carbonsäure oder über den Alkohol des Polyesters. Diese ungesättigten Polyester werden als solche oder in Gegenwart monomerer polymerisierbarer Verbindungen polymerisiert (= Härtung).

Als Bausteine zur Einführung der ungesättigten Bindung kommen hiernach für diese Stoffklasse in Frage:

- 1) Mehrbasische ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itakonsäure,
- 2) Ungesättigte ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Allylalkohol, Methallylalkohol und Butendiol,
- 3) Ungesättigte polymerisierbare Verbindungen, wie Styrol, Cyclopentadien, Acrylsäure-, Methacrylsäure- und Crotonsäureallylester, Phthalsäure- und Maleinsäure-diallylester.

Maleinsäure und Allylalkohol sind die wichtigsten Ausgangsstoffe, die zum Aufbau der ungesättigten Polyester benutzt werden. Insbes. wird Maleinsäure mit Glykolen zu linearen Polyestern kondensiert und hierauf in Substanz<sup>61)</sup> oder unter Zusatz polymerisierbarer Verbindungen vernetzt<sup>61)</sup>. Allylalkohol<sup>62)</sup> wird beispielsweise als Ester der Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder als Diallyldiglykol-Carbonat angewandt.

<sup>61)</sup> J. B. Rust, Ind. Engng. Chem. 32, 64 [1940].  
<sup>62)</sup> T. F. Bradley, E. L. Kropa, W. B. Johnston, Ind. Engng. Chem. 29, 1270 [1937]; H. J. Vincent, ebenda 29, 1267 [1937].  
<sup>63)</sup> Allylalkohol, Technical Publication SC 46-32 der Shell Chemical Corp. [1946].

Der Aufbau der vernetzten hochmolekularen Stoffe aus diesen ungesättigten Polyestern, die den Film bilden, erfolgt erst im fertigen Lack, ähnlich wie bei den Desmophen-Desmodur-Lacken. Es handelt sich auch hier um einen „Reaktionslack“.

Die Handelsform der ungesättigten Polyesterharze sind flüssige, viscose oder feste Produkte. Die Polymerisation wird durch Erwärmen, Bestrahlen oder Katalysatoren ausgelöst. Diese Härtung erfolgt ohne Abspaltung kleinerer Molekeln. Hierdurch unterscheiden sich diese Stoffe in Bezug auf den Härtungsvorgang von den bisherigen härtbaren Stoffen, wie Phenol- oder Harnstoff-aldehydharzen.

Als Katalysatoren werden sauerstoff-abspaltende Verbindungen, bes. Peroxyde, benutzt. In den letzten Jahren sind eine Reihe neuer, ungewöhnlich stabiler Peroxyde als handelsmäßige Produkte entwickelt worden, von denen tert. Butylhydroperoxyd, Di-tert. Butylperoxyd, tert. Butylperbenzoat, Di-tert. Butylperphthalat und l-Hydroxy-cyclohexyl-hydroperoxyd-l erwähnt seien<sup>64)</sup>.

Besonders bewährt haben sich bei der Polymerisation der ungesättigten Polyester die Vorstellungen über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redox-Systemen<sup>65)</sup>. Durch die Auswahl geeigneter Katalysatoren und entsprechender Zusatzstoffe kann die Härtungsgeschwindigkeit und Härtungstemperatur eingestellt werden, so daß eine Härtung in wenigen Minuten durchführbar ist.

Die Eigenschaften der Polymerisate sind von verschiedenen Bedingungen abhängig.

- 1) Konstitution der zur Herstellung der Polyester benutzten Carbonsäuren und Alkohole, bes. Gehalt an ungesättigten Bindungen,
- 2) Kondensationsgrad des Polyesters
- 3) Konstitution der monomeren polymerisierbaren Verbindung.
- 4) Verhältnis des ungesättigten Polyesters zur monomeren polymerisierenden Verbindung,
- 5) Grad der Vernetzung.

Mechanische Eigenschaften, wie Härte, Sprödigkeit und Biegsamkeit, hängen vorwiegend vom Grad der Vernetzung ab. Je größer die Zahl der Vernetzungsstellen, um so spröder, je

<sup>64)</sup> R. P. Perry, K. P. Seltzer, Mod. Plastics 25, No. 3, S. 134 [1947].  
<sup>65)</sup> W. Kern, diese Ztschr. 61, 471 [1949].

Klarlacke

	Trocknung h <sup>1)</sup>										Härte	Glanz	Verlauf	Wässerung <sup>2)</sup>		Alterung 3 Tg. 70° C
	1	2	3	4	5	6	7	8	24	6 h				24 h		
Alkydal L	4	4	4	4	3/4	3	2	2/1	0	weich	Glanz	gut	1	1/2	etw. weicher als T	
Alkydal T	4	3	4/3	3	2	2/1	1	0	0	gut	Glanz	fast gut	1	1/2	hart Span	
Styrol-Alkydal Prod. 1	in 1/4 h trocken									sehr gut	Glanz	fast gut	0	0/1	sehr hart	
Styrol-Alkydal Prod. 2	in 1/4 h trocken									etw. weicher als Prod. 1	Glanz	fast gut	0	0/1	hart	
Styrol-Alkydal Prod. 3	4	3	2/1	1	0	0	0	0	0	dtl. weicher als Prod. 1, härt. als T	Glanz	gut	0/1	1	etw. weich. als Prod. 2, dtl. härt. als T	
Styresol 4400	in 1/4 h trocken									wie Prod. 1	Glanz	fast gut	0	0/1	sehr hart, wie 1	

Weißlacke

	Trocknung h										Härte	Glanz	Verlauf	Belichtung 16 Stunden	Alterung 3 Tg. 70° C
	1	2	3	4	5	6	7	8	24						
Alkydal L	4	4	4	4/3	3	2	2/1	1/0	0	weicher als T	Glanz	fast gut	etw. vergilbt	etw. weich. als T	
Alkydal T	4	4/3	3	2	1	1/0	0	0	0	keine Durchh.	fast Glanz	mäßig	etw. vergilbt	hart, Span	
Styrol-Alkydal Prod. 1	in 1/4 h trocken										sehr gut	Mattglanz	mäßig	Spur vergilbt	sehr hart
Styrol-Alkydal Prod. 2	in 1/4 h trocken										etw. weich. als Prod. 1	fast Glanz	nicht ausr.	Spur vergilbt	hart, dtl. besser als T
Styrol-Alkydal Prod. 3	3	2/1	1/0	0	0	0	0	0	0	dtl. weich. als Prod. 1	fast Glanz	fast gut	Spur vergilbt	hart, etw. besser als T	
Styresol 4400	in 1/4 h trocken										wie Prod. 1	Mattgl.	schlecht	Spur vergilbt	sehr hart

<sup>1)</sup> Die Zahlen in dieser Spalte haben folgende Bedeutung: 4 = stark klebend; 3 = klebend; 2 = schwach klebend; 1 = fast trocken; 0 = durchgetrocknet.  
<sup>2)</sup> Die Zahlen in dieser Spalte haben folgende Bedeutung: 0 = unverändert; 1 = schwacher Anflug; 2 = weißlich; 3 = weiß; 4 = stark weiß.

Tabelle 5  
Vergleich von Ölalkydharzen mit styrolisierten Ölalkydharzen

geringer, um so biegsamer sind die Polymerisate. Der Vernetzungsgrad kann durch Einbau gesättigter oder langkettiger ungesättigter Carbonsäuren, höherer Glykole oder Polyglykole und die Auswahl der zur Vernetzung benutzten Monomeren verändert und damit auch die Eigenschaften abgewandelt werden.

Für die Anwendung auf dem Anstrichgebiet gibt es eine grundsätzliche Schwierigkeit. Die Polymerisationsreaktion, die zur Härtung der ungesättigten Polyester führt, ist sauerstoffempfindlich. Sauerstoff hemmt diese Reaktion. Dieser Nachteil ist für das Kunststoffgebiet, auf dem zumeist bei der Verformung dieser Stoffe in geschlossenen oder abgedeckten Formen gearbeitet wird, ohne größere Bedeutung, umso erschwerender aber für das Anstrichgebiet, auf dem die Durchhärtung in dünner Schicht, also unter günstigsten Bedingungen der Einwirkung des Sauerstoffs, verlangt wird.

In neuester Zeit ist es jedoch gelungen, durch Auffinden geeigneter Katalysatoren und Beschleuniger aus ungesättigten Polyesterharzen Anstrichstoffe herzustellen, die auch in dünner Schicht an der Luft zu klebfreien Überzügen durchtrocknen.

Hiermit ist die Lösung eines wichtigen Problems, das des Lösungsmittel-freien Lackes angedeutet. Der ungesättigte Polyester wird in dem flüssigen polymerisierbaren Monomeren gelöst, das zunächst zwar als Lösungsmittel wirkt, bei der nachfolgenden Polymerisation aber als Bestandteil des Films eingebaut wird. Diese Anstrichstoffe enthalten also den höchstmög-

lichen Körpergehalt, da kein Lösungsmittel im alten Sinne vorhanden ist und verlorengehen kann.

Die Lacke zeichnen sich durch schnelle Trocknung, die erhaltenen Überzüge durch große Härte, Wasser-, Chemikalien-, Lösungsmittelbeständigkeit, Kratzfestigkeit und gute elektrische Eigenschaften aus.

Dieser Bericht über Polyester zeigt die großen Fortschritte, die auf diesem wichtigsten Abschnitt des Lack- und Anstrichgebietes erzielt wurden.

Diese Entwicklung ist von der chemischen Industrie durch die Synthese neuer Stoffklassen, das Auffinden neuer Arbeitsmethoden und die Ausarbeitung von Herstellungsverfahren in technischem Ausmaß erarbeitet worden. Die Lackindustrie hat die angebotenen Produkte anwendungsmäßig zu hochwertigen Endprodukten verarbeitet. Diese Neuentwicklung ist das Ergebnis einer Gemeinschaftsarbeit. Es wäre wünschenswert, wenn beide Seiten sich in diesem Sinne ihrer Aufgaben und Grenzen bewußt sind und bleiben. Beide Industrien müssen engstens zusammenarbeiten. Chemische Industrie und Lackindustrie werden die für die Zukunft notwendige Entwicklung nicht auf dem Boden konservativen Geistes und übergroßer Zurückhaltung, sondern nur durch gemeinsame, vorbehaltlose Zusammenarbeit in kurzer Zeit und bestmöglich vorantreiben.

Eingeg. am 15. Mai 1950.

[A 276]

## Versammlungsberichte

## Chemie-Dozententagung in Bonn 23.--25. April 1950

am 22. April 1950

Die Veranstaltung wurde vom Direktor des Chemischen Instituts, Prof. B. Helferich, Bonn, mit Begrüßungsworten eröffnet. Es folgten Ansprachen des Prorektors der Universität Bonn, des Dekans der Naturwissenschaftlichen Fakultät, des Dekans der Medizinischen Fakultät, deren Ehrendoktor der Jubilar ist, des Vertreters der Technischen Hochschule Karlsruhe, die dem Jubilar den Dr.-Ing. e. h. verliehen hatte, die Überreichung einer Festadresse der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, die Überreichung einer Glückwunschadresse der Gesellschaft Deutscher Chemiker durch deren Vorsitzenden, Prof. Ziegler, eine Begrüßungsansprache von Prof. Dr. P. Karrer, Zürich, der dem Jubilar die Urkunde der Ehrenmitgliedschaft der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft überbrachte. Schließlich enthüllte Prof. Helferich eine von Frau von Rath geschaffene Pfeiffer-Büste, welche im Chemischen Institut aufgestellt werden wird. Die „Angewandte Chemie“ hat bekanntlich dem Jubilar ein Sonderheft „Komplexchemie“ gewidmet. — Der Text der Glückwunschadresse der GDCh lautet:

Herrn Professor Dr. Dr.-Ing. e. h., Dr. med. h. c. *Paul Pfeiffer* in Bonn  
zum 75. Geburtstage am 21. April 1950<sup>1)</sup>

Hochverehrter Herr *Pfeiffer*!

Allen in der Gesellschaft Deutscher Chemiker vereinten Fachgenossen ist es ein aufrichtiges Bedürfnis, Ihnen zu Ihrem 75. Geburtstag herzlichste Glückwünsche zu übermitteln.

Die große Zahl der deutschen Chemiker, für die Ihr Name ein Begriff geworden ist, sei es durch die Kenntnis Ihres Schaffens, sei es durch die Gunst, mit Ihnen in persönliche Föhlung getreten zu sein, gedenkt in Dankbarkeit Ihrer wissenschaftlichen Leistung, die dem Ansehen deutscher chemischer Forschung gedient hat. Rückblickend dankt sie Ihnen, daß Sie im Jahre 1916 einem Ruf an die Universität Rostock gefolgt sind und damit die vom Kriege verschonte Schweiz mit dem schwer ringenden und einer unsicheren Zukunft entgegengehenden Deutschland vertauschten. Sie verehrt in Ihnen den bedeutenden, mit dem Überblick über die Gesamtchemie ausgerüsteten Schüler des genialen Begründers der Koordinationslehre, Alfred Werner, dessen Lebenswerk auszuschöpfen Sie berufen waren, sowie den intuitiven, eigene Wege gehenden Forscher, der bahnbrechend wirkte, und dessen Arbeiten nicht nur für das engere Fachgebiet, sondern auch für die Nachbarwissenschaften, wie die Mineralogie, von Bedeutung bleiben. Waren Sie es doch, der durch intuitive Schau das koordinations-chemische Bauprinzip des Kochsalzkrystalls erstmalig erkannte und damit die Grundlage für die heutige Krystallchemie schuf.

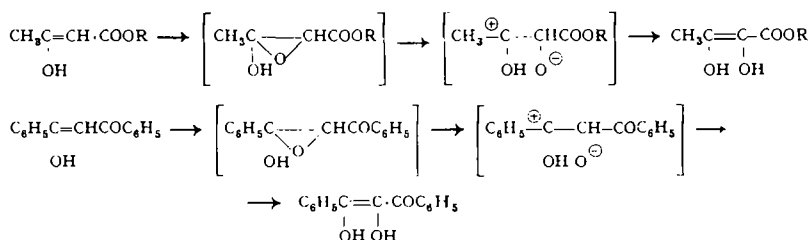
Ihre vielen Schüler, als deren Dolmetsch die Gesellschaft Deutscher Chemiker sprechen darf, verehren in Ihnen den großen Lehrer und Meister, der mit heiterem Temperament begabt die Begeisterung für die chemische Wissenschaft zu wecken vermag.

Schüler und Kollegen sind mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker in dem Wunsche vereint, daß Ihnen die ungebrochene Gesundheit und Schaffenskraft noch lange erhalten bleiben möge, Ihnen zur Freude und der deutschen Wissenschaft zu Ehre und Nutzen.

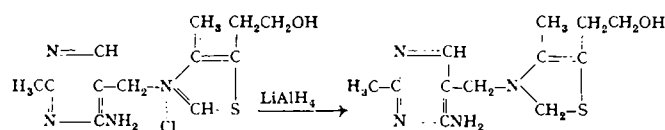
Die Gesellschaft Deutscher Chemiker  
Der Vorsitzende: K. Ziegler

P. KARRER, Zürich: *Untersuchungen auf dem Gebiet der Oxydations- und Reduktionsvorgänge*<sup>2)</sup>).

Vortr. referiert über die Partialsynthesen der Carotinoidepoxyde, ihr Vorkommen in der Natur, ihre Umwandlung durch sehr geringe Säuremengen in furanoide Oxyde und die oxidosaurestoff-freien Pigmente. Anschließend wird die Formulierung der 1,2-Epoxyde besprochen und gezeigt, daß es solche gibt, in denen die Epoxyd-Gruppe polarisiert vorliegt. — Oxydationen von  $\alpha$ -Diketonen, o-Chinonen und  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren durch Persäuren führen stets zu Säureanhydriden als ersten Oxydationsstufen, die sich isolieren lassen. Auf die mögliche Bedeutung dieser Reaktionen beim biologischen Abbau von  $\alpha$ -Ketosäuren wird aufmerksam gemacht.  $\beta$ -Ketocarbonsäuren und  $\beta$ -Diketone können durch Persäuren zu Endiolen oxydiert werden, z. B.:



Ferner wurden Reaktionen des Lithiumaluminiumhydrids, deren Ähnlichkeit mit Umsetzungen von Alkylmagnesiumsalzen hervor-  
gehoben wird, geschildert. So erhält man z. B. aus quartären Salzen  
cyclischer Basen (Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-Derivate und ähnliche)  
in beiden Fällen o-Dihydroderivate. Noch nicht veröffentlicht war z. B.  
die Herstellung des Dihydrothiamins (Dihydrovitamin B<sub>1</sub>) aus  
Thiamin, einer Verbindung, deren Gewinnung auf anderen Wegen früher  
angestrebt, aber nicht gelungen war:



Bei der Bearbeitung von Alkaloiden (Corynanthein und Thebain) wurden erstmals Äther-Spaltungen durch Lithiumaluminiumhydrid beobachtet. Viele andere Äther sind dagegen bei Temperaturen unter 80–100° gegen das Reagens resistent; in manchen Fällen kann aber Cobalt-II-chlorid als Katalysator solche Äther-Spaltungen durch Lithiumaluminiumhydrid ermöglichen (z. B. beim Phenol-allyläther, Phenol-benzyläther); dieselbe Katalysatorwirkung des  $\text{CoCl}_2$  hat *Kharasch* früher bei der Verseifung von Äthern mit *Grignardschen* Verbindungen beobachtet.

<sup>1)</sup> Verfaßt von Otto Schmitz-DuMont, Bonn.

<sup>2)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Zeitschrift.