

oder vernickelte bzw. verchromte Formflächen verwandt werden. Neben der hohen Dauertemperaturbeständigkeit von 190° und der völligen Unbrennbarkeit liegt der Hauptwert des Polytrifluor-chloräthylens in seiner hervorragenden Chemikalienbeständigkeit. Verdünnte und konzentrierte Säuren und Alkalien, Halogene, Flußsäure und organische Lösungsmittel greifen das Material weder in der Kälte noch in der Hitze an. Diese ausgezeichneten Eigenschaften erlauben die Verwendung in solchen Fällen, in denen andere Kunststoffe bisher versagten z. B. für Dichtungen, Membranen, Rohre, Ventilsitze u. a. für spezielle Beanspruchungen. So hielten z. B. Pumpenmembranen aus diesem Material in einem Betrieb den Angriff von wasserdampfgesättigtem Chlorgas bei 60–70° C im Dauerbetrieb ein Jahr lang aus, ohne zerstört oder auch nur angegriffen zu werden. Halogenkohlenwasserstoffe, wie z. B. siedender Tetrachlorkohlenstoff, bewirken eine geringe Quellung. Die hydrophoben Eigenschaften, verbunden mit ausgezeichnetem elektrischem Isoliervermögen, machen das Produkt für die Elektrotechnik besonders interessant. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit beträgt 200–260 KV/cm, der dielektrische Verlustfaktor ca. 2% und der spezifische Widerstand ca. 10¹⁸ Ω/cm.

Auf Grund der hier geschilderten Eigenschaften erscheinen diese fluor-haltigen Polymerivate prädestiniert für den chemischen Apparatebau. Wichtig ist es jedoch, für diese technische Anwendung, z. B. für Kesselauskleidung, eine andere als die geschilderte Hitze- und Druck-Verar-

beitung zu entwickeln. Das für Polyäthylen ausgearbeitete Flammesprühverfahren ist schwierig auf die Polyfluor-äthylene zu übertragen. Dagegen ist es möglich, Suspensionen der Polymeren in Gemischen von Kohlenwasserstoffen auf eine Fläche aufzutragen und durch nachträgliches Erhitzen zu einem Überzug zu verschweißen. Es sind jedoch mehrere Aufträge nötig, um eine porenfreie Oberfläche zu gewährleisten.

Niederpolymere Homologe

Läßt man die Polymerisation des Trifluor-chloräthylens in Gegenwart von Kettenabbrechern, wie z. B. CCl_4 , ablaufen, so erhält man flüssige bis wachsartige, sog. telomere Produkte. Diese sind in einigen Typen von der M.W. Kellogg Co. als Weichmacher für das Polymere und von der Hooker Electrochemical Co. in verschiedenen Viscositätsstufen von 3,3 bis 1400 cP bei 71° C zusätzlich als sauerstoff- und weitgehend chemikalienbeständige Öle für Dichtungszwecke, Wärmeaustauschmittel, hydraulische Öle usw. im Handel.

Die Fluor-Kunststoffe, und speziell die Polyfluor-äthylene, stellen eine neue Gruppe von Werkstoffen dar, die durch ihre hervorragenden Eigenschaften, allen voran ihre thermische und chemische Beständigkeit sowie ihre guten elektrischen Daten, dem Kunststoffverarbeiter für den Apparate- und Zubehörbau sowie auch für die Elektroindustrie neue Möglichkeiten erschließen.

Eingeg. am 18. August 1952 [A 450]

Vernetzungsreaktionen mit Estern der Orthotitansäure und anderen Metallalkoholaten

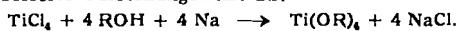
Von Dr. FRITZ SCHMIDT, Leverkusen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

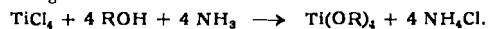
Die Fähigkeit der Alkoholate des Titans, Aluminiums und anderer Metalle zur Komplexbildung und Umlagerung mit den OH-Gruppen höhermolekularer organischer Polyhydroxyl-Verbindungen wird beschrieben. Durch Verwendung „stabilisierter“ Alkoholate wird die sehr rasch verlaufende Komplexbildung verzögert, so daß sie erst zu einem späteren gewünschten Zeitpunkt eintritt. Durch den Einbau solcher stabilisierter Metallalkoholate in organische Polyhydroxyl-Verbindungen werden vernetzte hochmolekulare Kunststoffe erhalten.

Darstellung und Eigenschaften von Titansäureestern

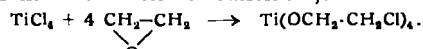
Die Ester der Orthotitansäure ($\text{Ti}(\text{OR})_4$), die man auch als Titanalkoholate auffassen und bezeichnen kann, wurden 1925 von Demarcay¹⁾ erstmals beschrieben. 1924 gaben Bischoff und Adkins²⁾ eine verbesserte Darstellungsweise an:



Technisch zugänglich wurden jedoch die Titansäureester erst durch das 1936 von J. Nelles³⁾ gefundene Verfahren, das an Stelle des teuren und schwer zu handhabenden Alkalimetallammonium zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffes verwendet:



Es lassen sich auf diese Weise sowohl Alkyl- als auch Arylester gewinnen. Eine weitere Darstellungsweise besteht in der Einwirkung von Epoxyden auf Titanhalogenide, wobei die Ester von halogensubstituierten Alkoholen entstehen⁴⁾:



Titansäureester, insbes. solche von niederen Alkoholen, lassen sich mit höhersiedenden Alkoholen umestern, indem man die Komponenten mischt und den niedriger siedenden Alkohol abdestilliert:



¹⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 80, 51 [1875].

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 46, 256 [1924].

³⁾ DRP. 720080 (5.3.1936) u. 729759 (5.3.1937) I.G. Leverkusen.

⁴⁾ DBP.-Anm. F 2461 v. 19. 8. 1950, Farbenfabriken Bayer (F. Schmidt).

Die Titansäureester der niederen aliphatischen Alkohole sind, mit Ausnahme des festen Methylesters, destillierbare, mittelviscose, farblose Flüssigkeiten, die der höheren Alkohole sind wachsartig. Der Tetraphenylester ist orangefarben und schmilzt bei 153–154° C. Titanäthylat und -propylat sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und hydrolyseren sehr schnell. Sie übertreffen in dieser Hinsicht die Kieseläureester noch wesentlich. Wir bevorzugten daher bei unseren Untersuchungen den noch flüssigen, weniger empfindlichen, in vielen organischen Medien leicht löslichen Titansäure-tetra-n-butylester, der unter 11 mm bei 185–188° siedet.

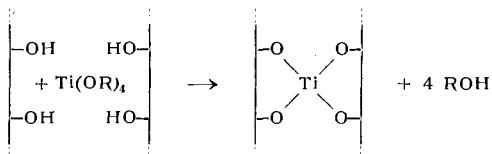
Reaktion von Titansäureestern mit Polyhydroxyl-Verbindungen

1935 beobachteten O. Bayer und J. Nelles im Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der ehem. I.G.-Farbenindustrie A.G., Leverkusen, bei Versuchen zur Mattierung von Acetatseide, daß Lösungen von Acetylcellulose auf Zusatz von Titanbutylat gelieren, so daß sie nicht mehr verspinnbar waren⁵⁾. Die Untersuchung und Auswertung dieser interessanten Beobachtung konnte erst später von uns wieder aufgenommen werden.

⁵⁾ Interner Bericht Nr. 9/10 v. August/September 1935 und Nr. 14c v. November 1936 von Dr. J. Nelles; durch FIAT 1946 der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Inzwischen sind auch, vor allem von amerikanischer und australischer Seite, Arbeiten bekanntgeworden, die sich gleichfalls mit der Einwirkung von Titan-Verbindungen auf Cellulose und andere höhermolekulare Polyhydroxyl-Verbindungen befassen. Es wurden sowohl Reaktionen von Salzen des Titans in wässriger Lösung mit regenerierter Cellulose oder Polyvinylalkohol⁶) als auch Umsetzungen von Estern der Titansäure z. B. mit Leinölsäure-glyceriden, Ricinusöl und mit Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden beschrieben⁷⁾. Weiterhin hat man Titansäureester ungesättigter Alkohole, z. B. Titan-tetramethylallylat, mit polymerisationsfähigen Monomeren (Vinylacetat) copolymerisiert, wobei vernetzte Produkte entstehen⁸⁾.

O. Bayer und J. Nelles hatten schon 1935 erkannt, daß die von ihnen beobachtete Gelierung durch eine Vernetzung der Celluloseacetat-Moleküle verursacht war, und zwar vermuteten sie eine Umesterung des tetrafunktionellen Titansäureesters mit den restlichen, nicht acetylierten OH-Gruppen der Cellulose⁹⁾:



Wir fanden nun erwartungsgemäß, daß auch andere Polyhydroxyl-Verbindungen wie z. B. Nitrocellulose oder durch Veresterung von Polycarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen erhaltene Hydroxylpolyester (sog. Desmophene) mit Titanbutylat augenblicklich unter Vernetzung reagierten.

Es lag nahe, an Stelle des Titanesters Kieselsäureester zu verwenden, die dann ebenfalls durch Umesterung zu vernetzten Produkten führen mußten. Dieser Versuch verlief jedoch negativ, es zeigte sich keine Spur einer Verdickung oder Gelierung. Hieran änderte auch die Zugabe von Natriumalkoholat nichts, das nach B. Helferich und W. Reimann¹⁰⁾ auf die Umesterung von Kieselsäureestern katalytisch wirkt. Lediglich der oben erwähnte viscose Hydroxyl-polyester verdickte allmählich bei längerem Erwärmen mit Kieselsäure-äthylester unter Abspaltung von Alkohol.

Da nicht einzusehen war, daß die Kieselsäure hier eine Ausnahme machen sollte, mußte der Grund für die spontane Vernetzung der höhermolekularen Polyhydroxyl-Verbindungen durch das Titanalkoholat ein anderer sein. Auch war die große Geschwindigkeit, mit der die zunächst vermutete „Umesterung“ schon bei Zimmertemperatur verlief, entgegen allen Erfahrungen. Gerade die Kieselsäureester verhielten sich hier gemäß der Regel, daß Umesterungen langsam und durch Wärme begünstigt verlaufen; die Ausnahme bildeten also die Titanalkoholate.

Es ist nun schon lange bekannt, daß das Titan sehr zur Komplexbildung neigt, und zwar insbesondere mit solchen organischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxyl-Gruppen, gegebenenfalls in der Nachbarschaft von Carbonylgruppen, enthalten.

Hier sei an die bekannten Komplexverbindungen des Titans mit Milchsäure, Weinsäure, Dioxymaleinsäure, Salicylsäure, Brenzkatechin usw. erinnert.

Von F. K. Sigafoos¹¹⁾ wurde gefunden, daß Filme aus Polyvinylalkohol Titan aus wässrigen Titansalzlösungen aufnehmen gemäß folgender Formulierung:

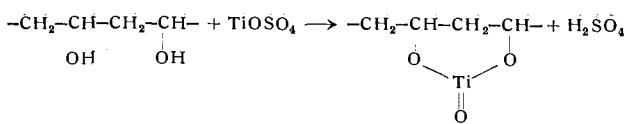
⁶⁾ A. P. 2518193 (22. 8. 1946); Chem. Abstr. 44, 10378 [1950].
⁷⁾ I. Kraitz u. Mitarb.: Australia, Dept. Munitions, Paint Notes 2, 348 [1947]; Chem. Abstr. 42, 2114 [1948].

⁸⁾ A. P. 2258718 (24. 8. 1939); H. S. Rothrock (DuPont); Chem. Abstr. 36, 598 [1942].

⁹⁾ Um die durch die Vernetzung auftretenden Schwierigkeiten beim Verspinnen zu umgehen, ließen B. u. N. später Lösungen der Titansäureester auf die normal ersponnenen Acetaseidefäden einwirken.

¹⁰⁾ Chem. Ber. 80, 163 [1947].

¹¹⁾ A. P. 2518193 u. 2549940 (22. 8. 1946) (DuPont).



Die Filme werden hierdurch unempfindlich gegen Wasser. Langkammerer¹²⁾ verwendete für den gleichen Zweck sowie auch zum „Titaniieren“ von Stärke oder Cellulose basisches Titanacetat bzw. eine durch Lösen von frisch gefälltem Titanhydroxyd in Glykolsäure erhaltenen wasserlösliche Verbindung der Formel HO-CH2-COOH · 2Ti(OH)4.

K. C. Sen¹³⁾ beobachtete, daß in Gegenwart von Zuckern die Fällung von Zirkonhydroxyd aus seinen Salzlösungen mittels Laugen verhindert wird. Wir fanden dasselbe auch beim Titan bestätigt.

H. Meerwein und Th. Bersin¹⁴⁾ fanden schon vor 25 Jahren, daß sich die Ester der Orthotitansäure und anderer Metallalkoholate in Alkoholen mit saurer Reaktion zu sog. Alkoxosäuren lösen, die als solche nur in der alkoholischen Lösung zu existieren scheinen:

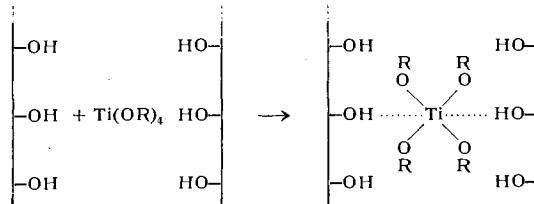


Diese Alkoxosäuren lassen sich aber unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator mit Alkalialkoholat-Lösung unter Ausschluß von Wasser scharf titrieren und bilden wohldefinierte Salze. Die Titanalkoholate reagieren also hier mit den Alkoholen koordinativ sechswertig unter Komplexbildung. Beim Übergang zu den Derivaten mehrwertiger Alkohole tritt infolge innerkomplexer Ringbildung noch eine weitere Steigerung der Komplexstabilität ein¹⁵⁾.

Beim Vermischen von Titanbutylat mit einem anderen Alkohol tritt, wie schon erwähnt, Umesterung, und zwar ohne nennenswerte Wärmetönung ein. Wenn der zugefügte Alkohol aber ein Glykol ist, so tritt Chelat-Bildung ein, die unter deutlich positiver Wärmetönung verläuft. Das System wird dabei energieärmer und demgemäß, z. B. auch gegen Hydrolyse, beständiger.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß das 4-wertige Titan in Form seiner Salze und Alkoxo-Verbindungen mit Hydroxyl- und insbesondere mit Polyhydroxyl-Verbindungen zum Teil sehr beständige Komplexe bildet. Hingegen zeigt die Kieselsäure, zumindest in Form ihrer Ester mit einwertigen Alkoholen, keine Neigung zur Komplexbildung¹⁶⁾.

Wir kehren nun nach dieser, für das Verständnis des Folgenden notwendigen Einschaltung zur Vernetzung von Polyhydroxyl-Verbindungen mit Estern der Titansäure zurück. Offenbar haben wir es hier gleichfalls mit einer Komplexbildung zu tun, die etwa so zu formulieren wäre:



Diese Reaktion verläuft im Gegensatz zu einer normalen Umesterung momentan und mit deutlich positiver Wärmetönung. Es ist natürlich denkbar, ja sogar wahrscheinlich, daß sich daran noch eine Umesterung anschließt, besonders dann, wenn man dem frei werdenden einfachen Alkohol Gelegenheit zur Verflüchtigung gibt:

Das 4- bzw. koordinativ 6-wertige Titan verknüpft somit unter Chelat-Bildung die Makromoleküle überraschend so fest, daß es sogar durch Wasser oder Wasserdampf nicht mehr hydrolysiert wird.

¹²⁾ A. P. 2489651 (25. 6. 1946), u. 2453520 (28. 9. 1946) (DuPont).

¹³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 174, 67 [1928].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 455, 231 [1927]; 476, 113 [1929].

¹⁵⁾ F. Hein: Chemische Koordinationslehre, S. 306 (Leipzig 1950).

¹⁶⁾ H. Meerwein u. Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. 476, 126 [1929]; F. Hein, I. c. 307.

Falls die organischen Verbindungen neben den Hydroxyl-Gruppen auch noch freie Carboxyl-Gruppen enthalten, so vernetzen diese ebenfalls rasch mit den Titanalkoholaten, und zwar offenbar letztlich unter Salzbildung:



Stabilisierung des Reaktionsablaufes

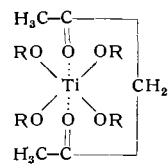
Die Titanalkoholate wären somit, ähnlich wie die Poly-isocyanate, hervorragende Vernetzungsmittel für Hydroxylgruppen-haltige Polyester, Cellulose-Derivate, Harze, Kunststoffe, Lacke usw., wenn sie nicht so außerordentlich schnell reagieren würden. Aus gelernten Lösungen lassen sich aber bekanntlich keine glatten Filme oder Fäden mehr erzeugen.

Wir bemühten uns daher, das Titanbutylat, bzw. die Titanalkoholate ganz allgemein, so zu stabilisieren, daß die Vernetzung erst zu einem späteren, gewünschten Zeitpunkt, z. B. kurz nach dem Verspinnen bzw. im Anschluß an das Auftragen einer damit versetzten Kunststoff-Lösung eintritt. Das Stabilisierungsmittel sollte sich dabei vorteilhaft mit dem angewandten Lösungsmittel verflüchtigen und so den Platz für die Reaktion mit den Hydroxyl-Gruppen des zu vernetzenden Kunststoffes frei machen. Höhere Glykole, die eine gewisse Stabilisierung bewirkten, kamen infolge ihres geringen Dampfdruckes nicht in Frage.

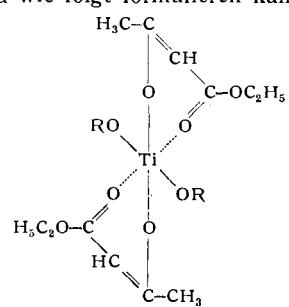
Wirksame und verhältnismäßig leicht flüchtige Stabilisatoren fanden wir nun in solchen organischen Verbindungen, die zur Komplexbildung mit dem Titan befähigte Gruppen, wie z. B. die Carbonyl-Gruppe enthalten¹⁷⁾. Solche Verbindungen sind u. a. Oxyketone, Oxyaldehyde, Ketosäuren bzw. deren Ester und Diketone. Bei den letzteren sei es dahingestellt, ob sie gegebenenfalls nicht auch in ihrer Enol-Form reagieren. Außer der Carbonyl-Gruppe ist z. B. auch die Nitro-Gruppe (in Nitroalkoholen) geeignet. Aus der Vielzahl der in Frage kommenden Verbindung seien als besonders geeignet erwähnt: Diacetonalkohol, Acetylacetone und Acetessigester. Hiervon genügt schon die Zugabe von 1 Mol, besser aber 2 Mol und mehr auf 1 Mol Titanalkoholat um eine erhebliche Stabilisierung des letzteren zu bewirken, was sich u. a. auch in einer erhöhten Hydrolysebeständigkeit bemerkbar macht.

Zu 34 g Titanbutylat (0,1 Mol) werden 26 g Acetessigsäure-äthylester (0,2 Mol) zugefügt. Die zunächst aus 2 Schichten bestehende Mischung wird beim Rühren oder Schütteln innerhalb weniger Minuten unter Wärmeentwicklung homogen. Nach dem Abkühlen ist das flüssige, schwach gelb gefärbte Umsetzungprodukt in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Durch Destillation im Vakuum können 0,2 Mol Butanol abdestilliert werden.

Die so stabilisierten Titansäureester reagieren nun nicht mehr ohne weiteres mit den Lösungen der oben genannten Polyhydroxyl-Verbindungen unter Gelierung. Offenbar bilden sich beim Zusatz der Stabilisatoren Chelat-artige Verbindungen, die man etwa wie folgt formulieren kann:



Mit 1 Mol Acetylaceton



Mit 2 Mol Acetessigester

¹⁷⁾ DBP. 847596 (27. 8. 1950) u. 851846 (31. 8. 1950) Farbenfabriken Bayer (F. Schmidt).

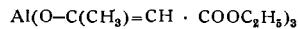
Indem nun das Zentralatom Titan koordinativ sechswertig abgesättigt ist, hat es zunächst kein Bestreben mehr, mit den Hydroxyl-Gruppen der zu vernetzenden Substanzen in Beziehung zu treten. Erst wenn, beispielsweise beim Trockenspinnprozeß oder beim Lackauftrag, den stabilisierenden Liganden Gelegenheit zur Verflüchtigung gegeben wird, können die Hydroxyl-Gruppen im gewünschten Sinne, d. h. unter Vernetzung, in Reaktion treten. Man erhält dabei, je nach der Menge der zugesetzten Titan-Verbindung und in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der Hydroxylgruppen-haltigen höhermolekularen Verbindungen weichere oder härtere Filme oder Fäden, die nicht mehr löslich sind und auch sonst veränderte Eigenschaften zeigen. Ebenso lassen sich naturgemäß Kunststoffe durch Einwalzen der komplexen Titan-Verbindungen und nachträgliche Heißpressung zu geformten Produkten vernetzen.

In diesem Zusammenhang sei auch noch auf die Gerbung tierischer Hämle durch Verbindungen des Titans hingewiesen, die offenbar wie beim Chrom gleichfalls durch Komplexbildung verursacht wird (vgl. H. Gnam: Die Gerbstoffe und Gerbmittel, S. 484; 3. Aufl., Stuttgart 1949).

Ersatz von Titan durch andere Metalle, insbes. Aluminium

Wir fanden weiterhin, daß außer dem Titan auch andere Elemente, die neben ihrer normalen Wertigkeit noch zusätzlich höhere koordinative Wertigkeiten betätigen können, für die oben geschilderten Umsetzungen brauchbar sind. Dies gilt u. a. für die den Titanalkoholaten analogen Alkoholate des dreiwertigen Eisens, Aluminiums und des vierwertigen Zirkons und Zircons¹⁸⁾. Da die Herstellung, das Verhalten und die Stabilisierung dieser Verbindungen in jeder Weise den entsprechenden Titan-Verbindungen gleicht, braucht hier nicht weiter darüber berichtet zu werden.

Lediglich die Alkoholate des Aluminiums seien noch kurz hervorgehoben, da sie leicht zugänglich und farblos sind. Sie neigen auch nicht, wie gelegentlich die Titanalkoholate, in Kombination mit den Polyhydroxyl-Verbindungen zum Vergilben¹⁹⁾. Da das Aluminium (bzw. seine Alkoholate) ebenfalls leicht koordinativ vier- und sechswertig reagiert¹⁴⁾, bedarf es gleichfalls einer Stabilisierung. Wir setzten daher dem von uns wegen seiner flüssigen Form mit Vorliebe verwandten Aluminium-sec.-butylat zwecks Stabilisierung z. B. Acetessigester zu. Da sich hierbei Aluminium-acetessigester



bildet²⁰⁾, verwandten wir auch oft diesen leicht zugänglichen und beständigen Aluminium-Komplex direkt.

Die Alkoholate des Titans, Aluminiums und anderer mehrwertiger Metalle stellen somit, insbesondere in Form ihrer stabilen Komplexverbindungen mit flüchtigen die Carbonyl-Gruppe enthaltenden organischen „Liganden“, interessante neuartige Vernetztypen im Gebiet der hochmolekularen organischen Chemie dar.

Herrn Dr. H. Holtschmidt sei für die Mitarbeit bei einem Teil der vorliegenden Untersuchungen gedankt.

Eingeg. am 15. August 1952 [A 449]

¹⁸⁾ DBP.-Anm. Le A 1655 (20. 8. 1952) Farbenfabriken Bayer (F. Schmidt u. H. Holtschmidt).

¹⁹⁾ In letzter Zeit hat man Aluminiumalkoholate auch trocknenden Anstrichstoffen zugesetzt. (H. W. Chatfield, Paint Manufacture, 20, 5 [1950]; F. Schlenker: „Über Metallalkoholate in ölhaltigen Anstrichstoffen“, Farbe u. Lack 58, 351 [1952]). Hier reagiert nach Schlenker das Aluminiumalkoholat erst während der Verfilmung unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit, indem es dabei in basische Salze übergeht, wodurch wiederum die Filmbildung günstig beeinflußt wird.

²⁰⁾ C. Weygand u. H. Forkel, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2246 [1926].