

# Chemie der Polyepoxyde<sup>\*)</sup>

Von Dr. R. WEGLER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Das in der Nachkriegszeit synthetisch zugängliche Epichlorhydrin findet in den letzten Jahren steigende Verwendung für technisch wichtige Produkte. Zu größerer technischer Bedeutung gelangten besonders Di- und Polyepoxyde, welche durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Diphenolen zugänglich sind. Es wird eine ausführliche Übersicht über die Darstellung und chemische Umwandlung der aromatischen und aliphatischen Di- und Polyepoxyde gegeben. Sie können sowohl durch Polyaddition leicht anlagerungsfähiger Verbindungen als auch durch Zusatz kleiner Mengen hochaktiver Katalysatoren in hochmolekulare Produkte umgewandelt werden, wobei man wahlweise vorwiegend lineare oder aber stark vernetzte und damit unlösliche Verbindungen erhalten kann. Die zu dieser Aushärtung notwendigen Komponenten, wie etwa Diphenole, Diamine, cyclische Carbonsäureanhydride usw., werden in ihrer Reaktionsweise mit den Di-epoxyden ausführlich beschrieben, wobei ein möglichst vollständiger Überblick über die einschlägige Literatur gegeben wird.

## Einleitung

Die Chemie und Technik der hochmolekularen Verbindungen wurde in den beiden letzten Jahrzehnten um ein prinzipiell neues Verfahren bereichert: Die Polyadditionen. Als die beiden herausragendsten Vertreter dieser neuen Kunststoff-Klasse können die Polyisocyanate<sup>1)</sup> und die Epoxydharze<sup>23-26, 85, 96, 100, 107, 130, 198, 199)</sup> genannt werden. Etwa zur gleichen Zeit entwickelten sich beide zu technisch wichtigen Gliedern der Lack- und Kunststoff-Chemie

Während Monoisocyanate technisch wenig interessierende Verbindungen sind und hier in der Anwendung und Herstellung der Diisocyanate nicht auf praktische Erfahrungen mit Isocyanat-Verbindungen zurückgegriffen werden konnte, haben einfache Epoxyd-Verbindungen wie das Äthylenoxyd schon lange in größtem Ausmaße Eingang in die chemische Industrie gefunden. Polyadditionsprodukte des Äthylenoxyds an Alkohole, Alkylphenole, Amine und Säuren sowie andere Verbindungen sind heute nicht mehr wegzudenkende wichtige Textilhilfsmittel mit hervorragender Wasch- und Emulgierwirkung sowie anderen in der Technik interessierenden Eigenschaften. Ihre Einführung geschah vorwiegend von der ehemaligen I.G.-Farbenindustrie in Deutschland etwa mit dem Jahre 1936 beginnend. Einfache „Polymere“ des Äthylenoxyds, eigentlich Polyanlagerungsprodukte des letzteren an wenig Wasser, Äthylenglykol oder mehrwertige Alkohole sind als sog. Äthylenoxyd-Wachse in größerer Anwendung als wasserlösliche Schlichte- und Emulgiermittel. Verschiedene Färberei-Hilfsmittel wie Egalisiermittel stellen Polyoxäthylierungsprodukte dar.

Mehrfach funktionelle Epoxyd-Verbindungen — nur solche sollen hier beschrieben werden — waren kaum bekannt. Etwa zur Zeit der technischen Einführung der Oxäthylierungsprodukte befaßte man sich von industrieller Seite auch mit der Ausnützung von Polyepoxyden, doch verging noch fast ein Jahrzehnt, bis sie technische Bedeutung als Ausgangsbasis für Kunstharze erlangten. Besonders fördernd war hier die Entwicklung der Hochtemperatur-Chlorierung von Propylen zum Allylchlorid und dessen weitere Umwandlung in Epichlorhydrin. Die wesentlichen Erkenntnisse gehen auf Arbeiten der Shell Co. in USA zurück und etwa seit 1945 wird auch von dieser Seite Epichlorhydrin aus Propylen über Allylchlorid hergestellt<sup>3)</sup>. Die Shell Co. ist heute auch einer der Haupthersteller von Epoxydharzen (Epicote).

Epichlorhydrin<sup>131)</sup> als einfache Epoxyd-Verbindung mit einer zusätzlichen reaktionsfähigen Stelle in der Molekel ist bis heute, zusammen mit Glycerin-dichlorhydrin fast ausschließlich Ausgangsverbindung zur Darstellung von Di- und Polyepoxyd-Verbindungen geblieben. Auf einige

theoretisch interessante, aber praktisch noch wichtige andere Wege zur Darstellung von Di- und Polyepoxyden wird später kurz eingegangen.

Die älteste, technisch wichtig gewordene Verwendung von Epichlorhydrin zur Erzeugung von hochmolekularen Verbindungen ist seine Einwirkung auf Ammoniak<sup>27)</sup>, primäre Amine und besonders Polyamine. Die Reaktionen, die sich hierbei abspielen, sind recht komplex, wurden in jüngerer Zeit zwar z. Tl. etwas aufgeklärt, im Ausmaße ihres verschiedenen Reaktionsablaufes aber bis heute nicht genau bekannt oder auch nur untersucht. Der weit überwiegende Teil dieser Reaktionen ist in Patenten niedergelegt, ohne daß dabei die ablaufenden chemischen Reaktionen geklärt worden wären.

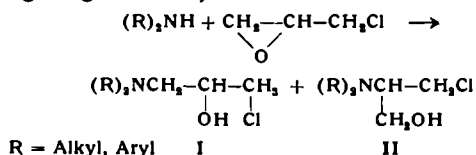
Sowohl mit Ammoniak<sup>10)</sup> als auch mit Polyaminen entstehen mit dem difunktionellen Epichlorhydrin oder Glycerin-dichlorhydrin<sup>9)</sup> leicht unlösliche Verbindungen von basischem Charakter<sup>5-8, 179, 184, 195)</sup>. Diese Polybasen haben technische Anwendung gefunden als basische Austauschharze<sup>5-7)</sup>. Bei geeigneten Mengenverhältnissen, großem Amin-Überschuß oder großem Epichlorhydrin-Überschuß und bei rechtzeitigem Abbruch der Reaktionen zwischen Epichlorhydrin und Ammoniak<sup>11-15)</sup> oder selbst Polyaminen<sup>5, 15, 20, 22, 193)</sup> — starke Verdünnung und niedrige Reaktionstemperatur sind unerlässlich — können aber auch wasserlösliche bzw. als Salze wasserlösliche Reaktionsprodukte erhalten werden, welche als Textilhilfsmittel Verwendung gefunden haben<sup>4, 12)</sup>, z. B. zur Nachbehandlung von Färbungen mit substantiven Farbstoffen zwecks Verbesserung der Wasser- und Waschechtheit. Diese Echtheitsverbesserung tritt ein, weil der Farbstoff mit ein- oder mehreren Sulfo-Gruppen mit den Polybasen schwerer lösliche Salze bildet. Besonders Polybasen mit quartären Ammonium-Gruppen zeigen starke Waschechtheitsverbesserung, da sich hier das Anion der quartären Gruppe gegen das Anion der Farbstoffsäure austauscht (die meisten der heutigen Nachbehandlungsmittel werden ohne Epichlorhydrin hergestellt, weisen jedoch den Charakter von Polybasen auf).

Es gelingt bei milder Reaktionsführung auch die Umsetzung zwischen etwa äquivalenten Mengen Epichlorhydrin und Aminen auf einer noch löslichen aber reaktionsfähigen Zwischenstufe<sup>197)</sup> abzufangen. Bei ihrer Verwendung z. B. in der Papierindustrie zur Verbesserung der Naßfestigkeit von Cellulosemassen ergeben derartige labile Zwischenstufen beim Erhitzen durch Weiterreaktion querverbundene sog. vernetzte schwer- oder unlösliche Reaktionsprodukte<sup>5)</sup>.

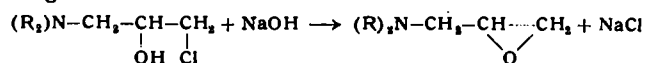
<sup>\*)</sup> Ausführlicheres zu diesem Thema bringt der Beitrag „Polykondensationen und Polyadditionen“ in der Neuauflage des Houben-Weyl. Dennoch wurde versucht, alle einschlägigen Patente hier anzuführen.

## Die Reaktion zwischen Aminen und Epichlorhydrin

Zum Verständnis des Reaktionsablaufes zwischen Aminen und Epichlorhydrin betrachtet man am besten die Umsetzung einfacher sek. Amine mit Epichlorhydrin, wobei unter primärer Reaktion der Epoxyd-Gruppe Anlagerung eintritt<sup>10</sup>.

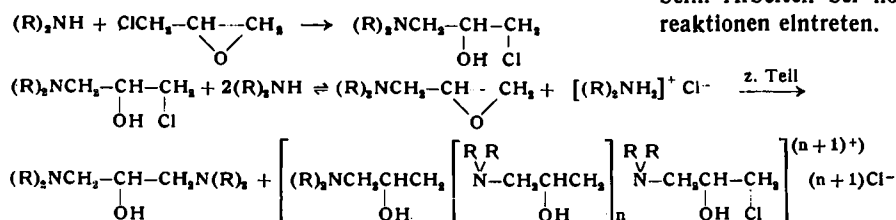


Von den beiden möglichen Reaktionsprodukten I und II entsteht I unter üblichen Reaktionsbedingungen (20–80 °C) in so überwiegender Weise, daß II nicht in Erscheinung tritt<sup>201</sup> (vgl. jedoch<sup>95</sup>). Aus den basischen Chlorhydrin-Verbindungen lassen sich nun leicht die entspr. 1,2-Epoxyde gewinnen durch Einwirkung von Natriumhydroxyd-Lösung bei 20–40 °C.



Zur Epoxyd-Bildung kann an Stelle von Alkalihydroxyd-Lösung auch ein Überschuß eines stark basischen Amins benutzt werden<sup>18, 19</sup>. Es ist aber zu beachten, daß eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt, indem Salze von Aminen mit 1,2-Epoxyd-Gruppen leicht unter Rückbildung von Chlorhydrinen<sup>21</sup> reagieren. Selbst Salze tert. Amine treten mit 1,2-Epoxyden in Reaktion wobei quartäre Ammonium-Verbindungen<sup>21</sup> entstehen. Möglicherweise tritt zuerst eine Anlagerung der Säure an die Epoxyd-Gruppe und dann erst weitere Reaktion ein. Man benutzt eine Lösung von Pyridin-hydrochlorid in überschüssigem Pyridin zur Bestimmung von Epoxyd-Gruppen<sup>92, 102</sup>, ohne daß allerdings immer sehr zuverlässige Epoxyd-Werte erhalten werden<sup>99</sup>.

Läßt man überschüssiges sek. Amin auf Epichlorhydrin einwirken, so treten demnach folgende Reaktionen ein:



Das polyquartäre Salz entsteht vorwiegend ohne Anwendung eines größeren Amin-Überschusses, jedoch bei längerer Reaktionszeit und höherer Temperatur. Bei geeigneter Versuchsführung läßt sich aber seine Bildung fast ganz unterdrücken.

### Basische Di-epoxyde

Diese wenigen Reaktionsmöglichkeiten unter Anwendung eines in seiner Anlagerung meist nur monofunktionell auftretenden sek. Amins zeigen, wie schwierig die Reaktion in ihrem Verlauf unter Anwendung von prim. Aminen bzw. erst recht bei der Einwirkung von Ammoniak<sup>10, 12, 13, 16, 17</sup>) oder gar Polyaminen wie Triäthylen-tetramin werden kann. Bei Reaktionstemperaturen unter 50 °C und unter Anwendung einer Epichlorhydrin-Menge, welche der Anzahl der im Amin ersetzbaren Wasserstoff-Atome äquivalent ist sowie unter Zusatz einer äquivalenten Menge Alkalihydroxyd-Lösung nach Bildung des Chlorhydrins<sup>5, 15, 22</sup>) läßt sich aber die Reaktion einheitlich zur Bildung von basischen Epoxyden lenken. Auf diese Weise wurden von uns<sup>104</sup>) zahlreiche prim. Amine aliphatischer und aromati-

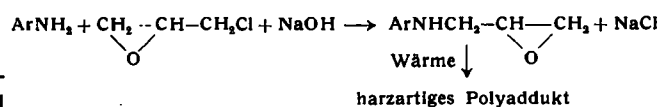
scher Natur in recht guter Ausbeute in basische Di-epoxyde umgewandelt. (Die Literatur beschreibt nur wenige Diepoxyde aus aromatischen Aminen, wobei aber die Darstellung unter unnötigen Vorsichtsmaßnahmen und unter Bedingungen (geschmolzenes Ätzkali) vorgenommen wurde, welche zu schlechter Ausbeute führen). Alle derartigen basischen Diepoxyde sind, falls sie frei von Chlorhydrin hergestellt wurden, ohne besondere Schwierigkeiten im Vakuum destillierbar. Dies zeigt, daß die oft angegebene katalytische Wirkung tert. Amine auf Epoxyde ohne Zusatz von Wasser oder anderen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff nicht in Erscheinung tritt. Auch in der Literatur wird an verschiedenen Stellen auf die Notwendigkeit einer geringen Wassermenge für die Polymerisation von Äthylenoxyd durch tert. Amine mehrmals hingewiesen.

Die basischen Di-epoxyde sind unter Ausschluß von Wasser auch beliebig lange haltbar. Di-epoxyde mit größerem Alkyl-Rest (über C<sub>6</sub>) oder sich von aromatischen Aminen ableitende Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur selbst gegen Wasser wochenlang beständig. Dagegen zeigt das Di-epoxyd aus Methylamin, das ebenso wie das Äthyl-Derivat leicht in Wasser löslich ist, eine nur geringe Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeitsspuren, unter deren Einfluß es nach einiger Zeit unlösliche Massen bildet. Es ist auch das einzige Di-epoxyd, welches mit mehrwertigen Alkoholen ohne Zusatz von Alkalialkoholat als Katalysator unter Ausbildung von unlöslichen Polyadditionsprodukten reagiert. Seine eigene hohe Basizität erweist sich für die Katalyse ausreichend.

Ausgehend vom 4,4'-Di-methylamino-diphenylmethan ließ sich in guter Ausbeute gleichfalls ein Di-epoxyd gewinnen. Aus 4,4'-Diamino-diphenylmethan konnte fast ebenso glatt ein Tetra-epoxyd erhalten werden. Dagegen blieb uns bis jetzt die Darstellung des einfachen aliphatischen Tetra-epoxyds aus Äthylendiamin versagt, da das prim. Anlagerungsprodukt aus 2 Mol Epichlorhydrin mit 1 Mol Diamin als schwerlösliche Verbindung ausfällt und beim Arbeiten bei höherer Reaktionstemperatur Nebenreaktionen eintreten.

Es wurde schon erwähnt, daß bei der Einwirkung von Aminen auf Epichlorhydrin labile Zwischenprodukte entstehen können, welche neben einer noch anlagerungsfähigen NH-Gruppe eine Epoxyd-Gruppe

aufweisen. Aus Anilin lassen sich derartige Produkte am leichtesten gewinnen. Beim Erhitzen ergeben sie aber rasch linear aufgebaute Polyadditionsprodukte<sup>105, 197, 200</sup>). Die Möglichkeit einer Destillation des Epoxydes ist angegeben worden<sup>105, 200</sup>).



Selbst mit Ammoniak lassen sich zwischenzeitlich Di-epoxyde mit einer NH-Gruppe im Rohzustand darstellen. Die Lösungen sind aber nicht haltbar<sup>197</sup>).

### Aromatische Di-epoxyde

Längere Zeit vor der Reindarstellung basischer Di- oder Tetra-epoxyde, welche ihren Ausgangspunkt in Problemen der Textilchemie hatten, war die Darstellung aliphatischer und aromatischer Di-epoxyde sowie ihre Umwandlung durch Additionsreaktionen zu Kunstharzen bekannt geworden. In der Zeit nach dem zweiten Welt-

Angew. Chem. | 67. Jahrg. 1955 | Nr. 19/20

In einem mit Rührwerk ausgestatteten Reaktionsgefäß werden zu 6,43 Mol Natriumhydroxyd, das in 10proz. wäßriger Lösung vorliegt, 4 Mol 2,2-Bis-(4-oxy-phenyl)-propan und 5 Mol Epichlorhydrin zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren innerhalb 80 min allmählich auf 100 °C erhitzt und weitere 60 min am Rückfluß auf 100 bis 104 °C gehalten. Die wäßrige Schicht wird dekantiert und das Harz mit siedendem Wasser gewaschen, bis es lakmusneutral ist, worauf man es abtropfen läßt und durch Erhitzen auf etwa 150 °C entwässert.

Der erhaltene harzartige Glycidyläther hat einen Erweichungspunkt von 100 °C (Quecksilbermethode von Durrant) und ein Molekulargewicht von 1133, bestimmt durch die Siedepunkterhöhung einer Dioxan-Lösung. Er weist 0,116 Epoxygruppen-Äquivalente pro 100 g, d. h. also durchschnittlich 1,32 Epoxy-Gruppen pro Molekel auf.

Die Tabelle zeigt den Einfluß des Molekularverhältnisses auf die Eigenschaften der Epoxyäther.

Molverh. Epichlorhydrin zu Phenol-Derivat	Molverh. NaOH zu Epichlorhydrin	Erweichungspunkt	Molekulargew.	Epoxygruppen Äquivalente pro 100 g	Epoxygruppen pro Mol
2,15	1,1	43 °C	451	0,318	1,39
1,4	1,3	84 °C	791	0,169	1,34
1,33	1,3	90 °C	802	0,137	1,10
1,25 (Harz A)	1,3	100 °C	1133	0,116	1,32
1,2	1,3	112 °C	1420	0,085	1,21

Es ist zu bemerken, daß das beobachtete Molekulargewicht und der Epoxywert wahrscheinlich infolge der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden etwas zu niedrig sind. Der experimentell bestimmte Epoxygruppen-Gehalt dürfte nur etwa 60 % des theoretischen Wertes betragen, doch ist auf alle Fälle die durchschnittliche Zahl der Epoxy-Gruppen pro Molekel größer als 1.

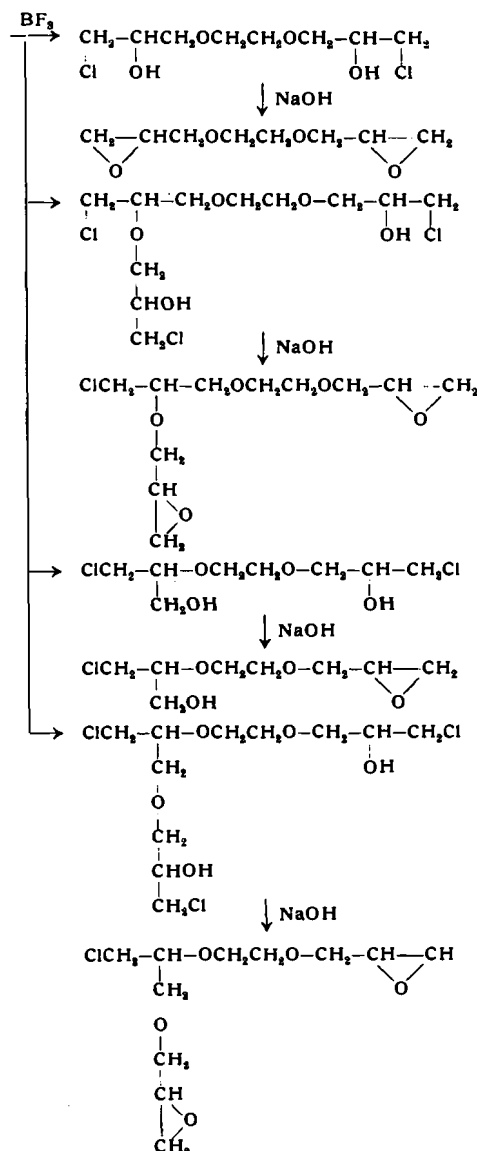
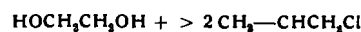
Der Epoxygruppen-Gehalt der Epoxyäther kann bestimmt werden, indem man eine Probe von 1 g des Äthers mit einem Überschuß an in Pyridin gelöstem Pyridinium-chlorid (hergestellt, indem man zu 16 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure so viel Pyridin zusetzt, daß ein Gesamtvolumen von einem Liter entsteht) während 20 min zum Sieden erhitzt, wodurch das Pyridinium-chlorid an die Epoxy-Gruppen Chlorwasserstoff anlagert und diese in Chlorhydrin-Gruppen überführt. Das überschüssige Pyridinium-chlorid wird dann mit 0,1-n-Natronlauge bis zum Phenolphthalein-Umschlagpunkt zurücktitriert. Der Epoxygruppen-Gehalt wird berechnet, indem man 1 HCl als Äquivalent für eine Epoxygruppe annimmt. Alle hier angeführten Epoxygruppen-Gehalte basieren auf dieser Bestimmungsmethode.

Alle Di-epoxyde auf Dian-Basis sind von Harzcharakter und weisen mit steigendem Molekulargewicht höhere Erweichungspunkte auf. Ein Vorteil dieser Di-epoxyde ist auch ihre zu vernachlässigende Flüchtigkeit. Für manche Verwendungszwecke benötigen die harzartigen Di-epoxyde Zusätze an Verflüssigern, wozu aliphatische Di-epoxyde<sup>65)</sup> oder leicht flüssige Mono-epoxyde wie Phenoxypropen-oxyd<sup>66)</sup>, Allylglycidäther<sup>67)</sup> oder selbst Epichlorhydrin als sog. „aktive“ Lösungsmittel, das sind Lösungsmittel, die an der Reaktion teilnehmen, herangezogen werden. Mono-epoxyde beeinträchtigen allerdings die Ausbildung unlöslicher Polyadditionsprodukte, doch kann dem, soweit notwendig, begegnet werden durch Anwendung höherfunktioneller Anlagerungskomponenten. Neben Dian spielen Diphenole wie 4,4'-Dioxydiphenyl<sup>128)</sup> und 4,4'-Dioxydiphenylsulfon<sup>29)</sup> praktisch keine Rolle, da die daraus herstellbaren Di-epoxyde zu hochschmelzend und in ihrer Löslichkeit zu beschränkt sind.

#### Aliphatische Di-epoxyde

Aliphatische Di-epoxyde<sup>61, 91)</sup> sind wesentlich schlechter zugänglich. Zwar läßt sich Epichlorhydrin unter dem Einfluß von etwas Borfluorid<sup>58-62, 65, 81, 91, 153)</sup> oder anderen sauren Katalysatoren<sup>42)</sup> glatt an Alkohole<sup>88)</sup> wie z. B. Äthylenglykol anlagern, aber hierbei entstehen isomere Äther<sup>42)</sup>, wobei das Isomere besonders bei erhöhter Temperatur entstehen soll<sup>74)</sup>, und außerdem reagiert das Anlagerungsprodukt bzw. sein Isomeres ebenfalls noch mit weiterem Epichlorhydrin. Auf diese Weise entsteht eine größere Anzahl von Verbindungen, welche zu-

dem bei der Umwandlung in Epoxyde noch einen nennenswerten Resthalogen-Gehalt aufweisen<sup>58-60)</sup>, da die Isomeren unter den Bedingungen zur Bildung eines 1,2-Epoxydes nicht in eine Trimethylenoxyd-Verbindung übergeführt werden können oder unter Wahl energischer Reaktionsbedingungen das Äthylenoxyd-Derivat schon wieder unbeständig ist. Meist ist es auch notwendig, die Epoxydierung nicht durch verd. Natronlauge<sup>88)</sup>, sondern unter Anwendung von Natrium-aluminat oder -zinkat<sup>59, 60, 62)</sup> in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln<sup>61)</sup> vorzunehmen, um eine Wasseranlagerung der hydrophilen Reaktionsprodukte zu vermeiden. Das Formelschema gibt eine Übersicht über die Reaktionsmöglichkeiten:



Neben dem Halogen-Gehalt und der Entstehung eines nennenswerten Anteils von Monoepoxyden steht die Hydrophilie der aliphatischen Di-epoxyde einer Anwendung auf Grund vorerwähnter Darstellungsmöglichkeit im Wege. Auf einige weitere Möglichkeiten, Di- und Poly-epoxyde herzustellen, wird zum Schluß noch eingegangen, da erst die Kenntnis der Härtingsreaktionen ein gewisses Urteil über die Erfolgsaussichten derartiger Versuche erlaubt. Aliphatische Di-epoxyde finden Anwendung als „aktive Lösungsmittel“ für Dian-di-epoxyde<sup>65, 91, 160)</sup>, ebenso als Stabilisatoren für PVC<sup>183, 184)</sup>.

## Härtungsvorgänge

Bei der Umwandlung der Di-epoxyde in hochmolekulare, im Endzustand meist stark vernetzte und damit unlösliche Verbindungen kann man zwei Grenzformen der hierzu führenden Wege unterscheiden. Polyadditionen leicht anlagerungsfähiger Verbindungen in etwa den Epoxyd-Gruppen äquivalenten Mengen oder Härtung durch Zusatz kleiner Mengen hochaktiver „Katalysatoren“, wobei der sog. Katalysator sich ebenfalls an die Epoxyd-Gruppe anlagern kann oder aber die Anlagerung einer geringen Menge einer reaktionsfähigen Verbindung auslöst. Im ersten Falle der Polyaddition durch äquivalente Mengen Härtungskomponenten ist selbstverständlich ebenfalls ein Katalysator zur Ringöffnung bzw. zur Anlagerung notwendig. Oft übernimmt die Härtungskomponente auch zugleich die katalytische Rolle. Zwischen diesen beiden Grenzfällen bewegen sich die Härtungsvorgänge der Epoxydharze, wobei aber in der Technik fast ausschließlich die vollständiger verlaufende, vor allen Dingen aber leichter und stufenweise mögliche Polyaddition mit größeren Mengen an additionsfähigen Komponenten angewandt wird.

### Härtung durch Polyadditionen

Schon von der Oxäthylierung her ist die leichte Aufspaltung des Äthylenoxyds durch Amine bekannt, wobei die Amine auf Grund ihres stark nucleophilen Charakters das 1,2-Epoxyd aufspalten. Das älteste Patent auf dem Gebiet der Erzeugung von höhermolekularen Verbindungen aus Di-epoxyden (I.G.-Farbenindustrie 1934)<sup>172</sup> benutzt auch die verschiedensten Amine als Additionspartner. Die Bedeutung dieses Vorganges wurde aber damals wohl in erster Linie in der Herstellung von Textilhilfsmitteln gesehen und so blieb dieser Entdeckung längere Zeit der praktische Erfolg versagt. Fast ein Jahrzehnt später wurde die Kalt Härtung von Di-epoxyden speziell für Kunststoffe und zur Verklebung von Metallen von anderer Seite erkannt<sup>57</sup>). Anwendung von Diaminen<sup>76, 81, 83</sup>) wie Äthylendiamin ergibt dabei eine weitestgehende Vernetzung selbst schon bei Zimmertemperatur, da das Äthylendiamin wenigstens teilweise unter Weiterreaktion der zuerst entstehenden sek. Amine tetrafunktionell reagiert. Größere Vorteile hinsichtlich der Vernetzung, der geringeren Flüchtigkeit und der leichteren wasserfreien Darstellung bieten Polyamine<sup>57, 58</sup>) wie Triäthylen-tetramin. Die Anlagerungsreaktion verläuft stark exotherm, weshalb sie so zur Herstellung größerer Kunststoffmassen nicht geeignet ist und nur bei starker Füllung durch wärmeableitende Massen wie etwa Quarzmehl oder Asbestfasern beherrschbar wird. Eine vollständige Vernetzung zwischen Polyaminen und Epoxydharzen tritt aber erst in der Wärme während 1–2 h bei 100 °C oder während 10 min bei 180 °C ein. Nur dann werden auch die erhaltenen Reaktionsprodukte deutlich weniger wasserempfindlich. Theoretisch benötigt man auf zwei Epoxyd-Gruppen ungefähr eine primäre Amino-Gruppe, doch werden die optimalen Mengen empirisch festgelegt, und meist wird die Amin-Menge etwas größer gefunden. Diese Härtungsgemische werden vornehmlich zum Verkleben von Metallen benutzt (Ciba 1945). Besonders Aluminium läßt sich auf diese Weise sehr fest verbinden, aber auch beliebige andere Materialien können verklebt werden. Die wichtigste Eigenschaft der Di-epoxyde, durch Polyaddition mit z. B. Polyaminen ohne Abspaltung irgendeiner Verbindung (wie z. B. Wasser bei den Kondensationsharzen) zu härten, sichert ihnen geringsten Schwund<sup>108</sup>) bei der Aushärtung und macht sie neben der durch ihre Polarität bedingten hohen Kohäsion und Adhäsion durch Wasserstoff-Brückenbindung zum Metall-

oxyd<sup>108</sup>) zur drucklosen Ver kittung<sup>34, 35, 56–58, 68, 108, 124</sup>) von Metallen besonders geeignet. Die Varianten, die bei der technischen Anwendung vorgeschlagen wurden und zum Teil auch verwendet werden, sind sehr zahlreich, betreffen aber nichts chemisch wesentlich Neues. Zusätze von Metallpulvern<sup>59, 121</sup>) sollen katalytisch wirksam sein und geben außerdem dem Kittmaterial ein metallisches Aussehen.

Glasfaserverstärkte Kunststoffe sind auf Grund guter gegenseitiger Adhäsion<sup>109</sup>) besonders stabil<sup>140</sup>). Verwendung für Schichtstoffe<sup>127</sup>).

Chemisch interessanter und für die praktische Anwendung wichtig sind Verfahren, bei denen die Epoxydharze mit nur einem Teil<sup>110</sup>) oder noch besser mit einem größeren Überschuß an Diaminen<sup>117</sup>) umgesetzt werden<sup>146, 147</sup>). Damit entstehen z. B. im letzteren Falle basische Vorhärtungsprodukte, die nicht mehr flüchtig, gegen eine Wasseraufnahme weniger empfindlich und physiologisch weitgehend harmlos sind. Zugabe von Di-epoxyden zu diesen noch löslichen Vorhärtungsprodukten bewirkt volle Aushärtung.

Die Möglichkeit einer teilweisen Vorhärtung eines Epoxydharzes durch einen Diamin-Überschuß mit nachträglicher Aushärtung durch weiteren Epoxydharz-Zusatz wird durch folgende Angaben der Patentliteratur erläutert<sup>147</sup>): Aus 652 g „Dian“, 257 g Natriumhydroxyd in 2310 g Wasser und 530 g Epichlorhydrin wird bei 40 ° bis zuletzt 95 °C in schon beschriebener Weise ein Epoxydharz hergestellt. Dieses wird bis zuletzt 140 °C im Vakuum getrocknet. Es erweicht nach *Durrans* Quecksilbermethode bei 48 °C und enthält je 100 g 0,287 Äquivalente Epoxyd.

0,666 Mol Diamin in 50 g Dioxan werden bei 60 °C mit 100 g des zuvor beschriebenen Epoxydharzes, gelöst in 100 g Dioxan, versetzt und die Mischung unter Rühren 20 h unter Rückflußsieden erhitzt. Nach dem Einrühren in Wasser erhält man 99 g Reaktionsprodukt, 5,2 % Stickstoff enthaltend. Das Harz ist löslich in Dioxan.

Eine 50proz. Lösung dieses basischen Harzes in Monomethyläthylenglykolläther wird mit derselben Menge einer 50proz. Lösung des Ausgangsepoxydharzes in demselben Lösungsmittel vermischt. Ein dünner Film auf einer Glasplatte ausgegossen, härtet während 1 h bei 50 °C zu einem in Aceton und Dioxan unlöslichen Überzug. (Erst weiteres Erhitzen auf 120 °C ergibt aber die maximale Widerstandsfähigkeit).

Ein anderes Verfahren bedient sich als Härtungskomponenten höhermolekularer, teils saurer, teils basischer Polyamide. Diese werden erhalten durch Kondensation di- und trimerisierter Säuren des Leinöls oder des Sojabohnenöls unter Anwendung nicht äquivalenter oder überschüssiger Äthylendiamin-Mengen<sup>113, 114, 129, 173</sup>). Andere Diamine oder Dicarbonsäuren können zur Kettenverlängerung mitverwendet werden. Derartige „Polyamide“ als Härtungskomponenten für Di-epoxyde dienen infolge ihres stark elastifizierenden Charakters zur Herstellung von hochelastischen, in der Wärme hergestellten Überzügen wie z. B. Tubenlacken. Ob bei der Aushärtung dieser Reaktionsgemische auch die Amid-Gruppe zur Polyaddition beiträgt, entzieht sich z. Z. unserer Kenntnis, doch ist eine sek. Amid-Gruppe, nach dem Verhalten gegenüber Äthylenoxyd zu schließen, gegenüber Epoxyd-Gruppen sehr reaktionsträg. Soweit also noch andere Gruppen wie Amino-, Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppen vorliegen, dürften Amide kaum reagieren.

Die Herstellung eines elastifizierenden Polyamides geschieht vorwiegend unter Verwendung niedrigpolymerisierter ungesättigter Fettsäuren. Ein Amin-Überschuß wird angewandt, wenn man schneller härtende Polyamide erzielen will. Das folgende Beispiel ist der Patentliteratur entnommen<sup>113</sup>):

In einem elektrisch beheizten Kessel mit Rührer, Einleitungsöffnungen für Stickstoff und Äthylendiamin sowie mit Thermometer werden 15,82 kg polymere Fettsäuren des Sojabohnenöls (dimere : trimere = 1,8 : 1) auf 150 °C erhitzt und hierzu langsam 2,3 kg einer 70proz. wäBrigen Äthylendiamin-Lösung zugefügt. Über eine Kolonne wird freiwerdendes Wasser abdestilliert. Während der ganzen Reaktion wird ein schwacher Stickstoff-Strom in den Kessel geleitet. Nach 2 h wird die Reaktionstemperatur

im Verlauf von etwa 2 h bis 200 °C gesteigert. Es entsteht ein klares, bräunliches hartes Harz, das bei etwa 108–112 °C schmilzt und in Butanol löslich ist. Besonders gute Löslichkeit besteht in einem Toluol-Isopropanol-Gemisch.

Gemische einer 50proz. Polyamid-Lösung mit einer 50proz. Epoxydharz-Lösung in Methyläthylketon und Toluol dienen als elastisch einbrennende Lacke<sup>129</sup>, wobei ein Verhältnis von 10 Teilen Polyamid : 2 Teilen Epoxydharz während 1 h auf 180 °C erhitzt gut elastische Überzüge ergibt. Eine Vergrößerung des Epoxyd-Anteiles führt zu widerstandsfähigeren, härteren, aber auch weniger elastischen Produkten.

Die Mischungen Epoxydharz mit Polyamid sind einige Tage oder selbst Wochen haltbar.

Zur Herstellung von unlöslichen Härtingsprodukten mittels Diaminen für den Gebrauch als Ionenaustauscher sind auch aliphatische Di-epoxyde vorgeschlagen worden<sup>67</sup>). Ihre schwache Hydrophilie ist dabei erwünscht.

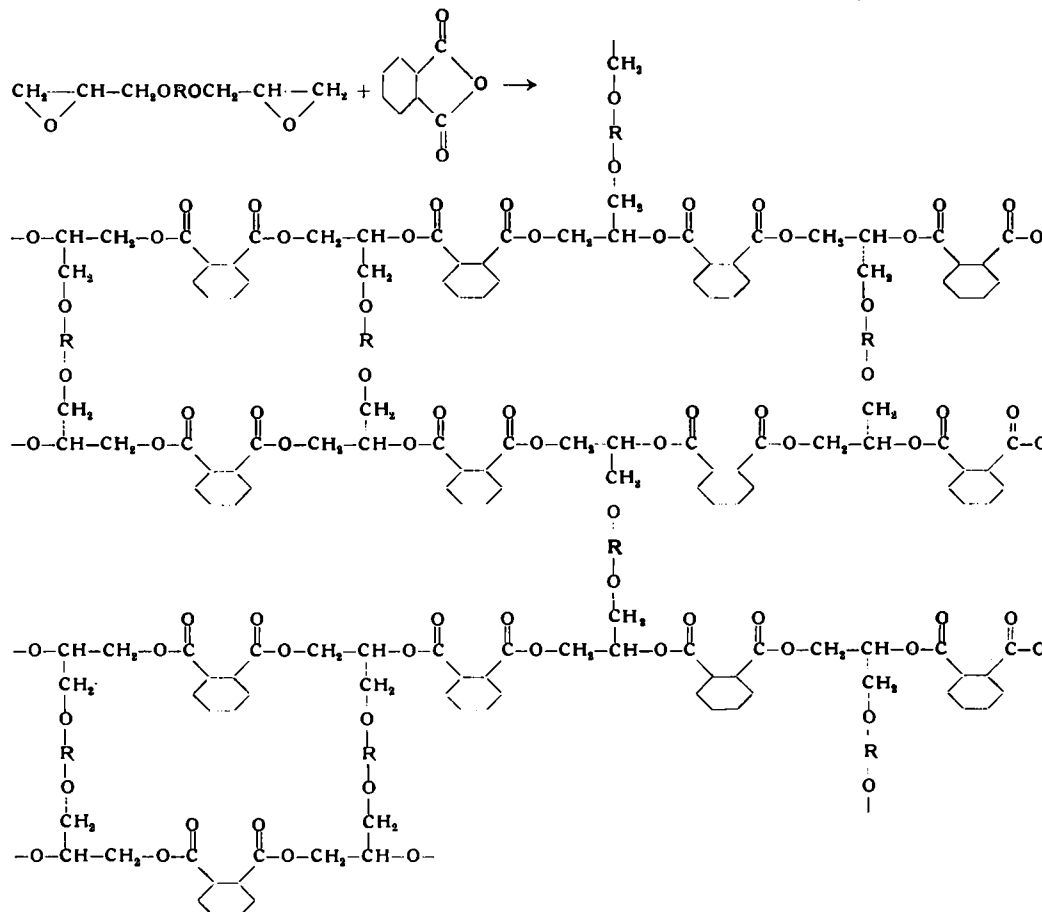
## Carbonsäureanhydride

Neben den Polyaminen spielen die cyclischen Anhydride von Dicarbonsäuren die wichtigste Rolle als Härtsungskomponenten<sup>34, 42, 57</sup>). Schon 1938 wurde von der Fa. De Trey Frères in der Schweiz die Bedeutung der cyclischen Anhydride als Härtsungskomponenten für die verschiedensten Di-epoxyde zur Darstellung von Kunststoffen klar erkannt<sup>42</sup>). (Auch Mono-epoxyde lassen sich zu unlöslichen Produkten umwandeln, falls man Anhydride höherwertiger Carbonsäuren oder Anhydride, welche zusätzlich noch eine Carboxyl-Gruppe enthalten, heranzieht. Das Anlagerungsprodukt von Maleinsäureanhydrid an die ungesättigten Säuren des Chinesischen Holzöls wird als Beispiel genannt). Die Reaktion von z. B. Phthalsäureanhydrid mit dem Di-epoxyd aus Dian vollzieht sich ebenso wie die Anlagerung von Polyaminen exotherm, wenngleich etwas langsamer als mit Polyaminen. Derartige Härtsungsgemische sind auf Grund fehlender Flüchtigkeit vornehmlich für die Herstellung größerer maßgenauer Formstücke für die Werkzeugherstellung geeignet, wobei wiederum die Aushärtung unter Anwendung reiner Di-epoxyde ohne Wasserabspaltung verläuft. Zur Abführung der Wärme, zur Verminderung des ohnehin geringen Schrumpfens und zur Verbilligung werden dem Härtsungsgemisch Füllstoffe zugesetzt<sup>204</sup>). Wegen des festen Charakters der Härtsungskomponenten muß vorsichtig in der Wärme ausgehärtet werden. Auch für Metallverklebungen sind Epoxyd-Säureanhydrid-Kombinationen geeignet<sup>30, 57</sup>). Aus der Formulierung der Reaktion ist ersichtlich, daß zur totalen Vernetzung je Epoxyd-Gruppe ein Mol cyclisches Anhydrid erforderlich ist. Die Epoxydharze werden deshalb auch, um dem Verwender Anhaltspunkte für eigene Kombinationen zu geben, stets unter Angabe des Gehaltes an

Epoxyd-Gruppen in den Handel gebracht<sup>81</sup>) (s. z. B. „Epilcote“ der Shell Co., „Araldite“ der Ciba usw.). Der Epoxyd-Wert bedeutet die Zahl der Grammäquivalente Epoxyd in 100 g Harz. Das ebenfalls mitunter benutzte Epoxyd-Äquivalent gibt an, wieviel Gramm Harz ein Gramm-äquivalent Epoxyd enthalten.

Mit dieser reinen Polyaddition zwischen Anhydrid- und Epoxyd-Gruppen sind aber noch nicht alle Reaktionsmöglichkeiten erfaßt. Unter Anwendung nicht äquivalenter Säureanhydrid-Mengen kann zusätzlich eine Polyaddition der Epoxyd-Gruppen unter sich, also unter Äther-Bildung ausgelöst werden<sup>209</sup>), besonders wenn die Härtsungstemperaturen genügend hoch liegen. In technischen Epoxyd-Harzen sind fast ausnahmslos Hydroxyl-Gruppen enthalten. Diese reagieren nun, wie von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist, rascher als die Epoxyd-Gruppen mit dem Anhydrid unter Entstehung von sauren Halbestern<sup>126, 135</sup>). Die dabei auftretende Carboxyl-Gruppe wirkt andererseits wieder katalytisch<sup>126</sup>) auf die weitere Umsetzung mit Epoxyd-Gruppen ein. Auch die Gegenwart tert. Amine wirkt auf die Umsetzung zwischen Di-epoxyden und Säureanhydriden stark beschleunigend<sup>127</sup>). Eine Veresterung zwischen Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe unter Abspaltung von Wasser vollzieht sich bei den üblichen Härtsungstemperaturen bis 180 °C nicht in bemerkenswertem Ausmaße. Bei einigen speziellen Verfahren, z. B. bei der Veresterung von Epoxydharzen mit ungesättigten Fettsäuren wird diese Reaktion zwischen Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppe des Epoxydharzes bzw. bei der Reaktion entstehenden Hydroxyl-Gruppen angestrebt (s. u.).

Durch Wahl verschiedener Carbonsäureanhydride<sup>127, 166</sup>) mit wechselnder Reaktionsfähigkeit, Löslichkeit und verschiedenem Schmelzpunkt kann man den einzelnen Verwendungszwecken angepaßte Härtsungskomponenten heranziehen. Die Reaktion zwischen cyclischen Anhydriden und



technischen Epoxydharzen lässt sich weitgehend stufenweise regeln, indem die schon erwähnte, zuerst verlaufende Veresterung freier Hydroxyl-Gruppen ausgeführt wird<sup>142</sup>).

### Isocyanate

Di- und Polyisocyanate<sup>119</sup>) reagieren ähnlich wie Carbonsäureanhydride mit Epoxyd-Verbindungen. Hier lässt sich besonders leicht unter primärer Reaktion vorhandener Hydroxyl-Gruppen mit dem Isocyanat<sup>198</sup> stufenweise Härtung erreichen. Dabei entstehen über Urethan-Gruppen verknüpfte, also verhältnismäßig verseifungsbeständige Polyepoxyde, die in beliebiger Weise weiter gehärtet werden können. Hydroxyl-haltige Polyester können zur Elastifizierung mit eingebaut werden<sup>119</sup>).

### Di- und Mono-carbonsäuren

Bei der Härtung von Di-epoxyden mit Dicarbonsäuren<sup>38, 39</sup>) kann man ebenfalls zwei Reaktionsstufen unterscheiden: Die Aufspaltung des Epoxys unter Anlagerung der Carboxyl-Gruppe, wobei aus reinen Di-epoxyden mit Dicarbonsäuren lineare Polyester entstehen, welche je ursprünglich vorhandener Epoxyd-Gruppe eine Hydroxyl-Gruppe aufweisen. Ferner die weitere Veresterung dieser Hydroxyl-haltigen Polyester mit den Dicarbonsäuren, wobei aber die Reaktionstemperaturen wesentlich höher gewählt werden müssen (200 °C und darüber statt 100 °C). Oxalsäure<sup>28, 39</sup>) ergibt besonders chemikalienfeste Einbrennlacke, während andererseits Adipinsäure stark elastifizierend wirkt. Die letzte Stufe der Aushärtung geht natürlich nur unter Wasserabspaltung vor sich. Technische Anwendung hat die Umsetzung von Epoxydharzen, vornehmlich höheren Molgewichts und damit stark Hydroxyl-haltig, zur Veresterung mit ungesättigten Monocarbonsäuren wie Rizinensäure<sup>48</sup>) sowie natürlichen ungesättigten Fettsäuren gefunden. Dabei entstehen Alkyd-ähnliche ungesättigte, oxydativ trocknende Polyester<sup>47, 48, 49, 205</sup>) von beachtlicher chemischer Widerstandsfähigkeit. Die Epoxydharze stellen hier teilweise in verkappter Form einen höherwertigen Alkohol dar. Die Reaktionstemperaturen zur Veresterung liegen recht hoch und betragen etwa 250 °C. Auch hier bieten sich recht zahlreiche Variations- und Kombinationsmöglichkeiten. Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride können bei der Veresterung mitverwandt werden. Die entstehenden ungesättigten Polyester können in gleicher Weise wie dies für bestimmte Alkydharze bekannt ist, mit Styrol mischpolymerisiert<sup>43, 44, 125, 175</sup>) werden. Andere leicht polymerisierbare Carbonsäuren können mit herangezogen werden<sup>181</sup>). Naturharzsäuren, wie sie im Kolophonium vorliegen, Tallölsäure<sup>45</sup>) usw. ergeben mit Epoxydharzen technisch interessante Lackharze<sup>38, 43, 46</sup>). Mitverwendung von etwas Maleinsäure bei der Umsetzung mit Kolophonium ergibt durch Entstehung des trifunktionellen Dien-Adduktes aus Kolophonium und Maleinsäure leicht hochschmelzende oder gar unlösliche Reaktionsprodukte (Verwendung von Polyacrylsäure<sup>148</sup>), Citronensäure<sup>181</sup>), Polyester mit Carboxyl-Gruppen<sup>115</sup>), polymerisationsfähige saure Polyester der Maleinsäure<sup>141</sup>)). Mit gesättigten Fettsäuren veresterte Epoxydharze dienen als Weichmacher für Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat<sup>185</sup>).

Die Herstellung eines ungesättigten Polyesters aus Epoxydharz und Rizinensäure erläutert folgendes Beispiel<sup>48</sup>):

Zu 70,4 Mol Natriumhydroxyd, gelöst in 18 kg Wasser, wurden 37,5 Mol Di-(oxyphenyl)-dimethylmethan zugesetzt und die erhaltene Mischung wurde während etwa 15 min gerührt. Der Lösung wurden sodann 52,5 Mol Epichlorhydrin zugegeben. In 1 h und 24 min wurde unter fortwährendem Rühren die Temperatur allmählich bis zum Siedepunkt gesteigert, worauf sie während 1 h

im Siedebereich (101–105 °C) gehalten wurde. Die wässrige Schicht wurde abgossen und das Produkt mit heißem Wasser und verd. Essigsäure gewaschen und zuletzt im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Erweichungspunkt des erhaltenen Harzes 92 °C.

200 Gew.-Tln. dieses Harzes wurden 100 Gew.-Tle. Fettsäure von dehydriertem Rizinusöl zugesetzt. Durch zweiseitiges Erhitzen auf 230 °C unter fortwährendem Rühren, wurde ein festes Produkt mit der Säurezahl 2,5 erhalten. Eine 50proz. Lösung in Xylol hatte eine Viskosität der Klasse S nach Gardner und Holdt. Diese Lösung war ein ausgezeichnete schnelltrocknender Firnis, besonders nach Zugabe einer Spur von Kobaltsikkativ.

Besonders elastische Härtungsprodukte erhält man, wenn man Epoxydharze mit Dicarbonsäuren, die längere elastische Zwischenglieder aufweisen, aushärtet. Derartige Di- und Tricarbonsäuren kann man z. B. durch Di- und Trimerisation natürlicher ungesättigter Fettsäuren z. B. des Leinöls oder des Chinesischen Holzöls darstellen. Die Möglichkeit, mit etwas Diaminen das Molekulargewicht dieser Carbonsäuren durch teilweise Amid-Bildung<sup>112–114, 120</sup>) zu erhöhen, wurde schon erwähnt. Zur Herstellung elastischer Produkte können auch höhermolekulare Polyester aus Phthalsäure und z. B. Glycerin, soweit sie noch freie Carboxyl-Gruppen aufweisen, herangezogen werden. Durch Wahl geeigneter Ester, wobei unter Einbau von 2-wertigen Alkoholen der lineare Aufbau bevorzugt werden kann, bestehen weit reichende Möglichkeiten. Polyacrylsäure<sup>148</sup>) als Härtungskomponente ergibt andererseits sehr starke Vernetzung.

Die Verfahren zur Härtung von Di-epoxyden mittels Aminen, Carbonsäureanhydriden, Carbonsäuren usw. werden zur Erzielung bestimmter technischer Effekte oft kombiniert<sup>34, 40, 41</sup>).

### Dicyandiamid

Besondere Anwendung haben, speziell zur Metallverklebung, Härtungskomponenten mit verkappter Wirkung gefunden. Dicyandiamid<sup>34, 51, 57, 156</sup>) kann z. B. den Härtungsgemischen zugesetzt werden, ohne daß es bei Zimmertemperatur auf die Epoxyde einwirkt. Erst beim Erhitzen über 100 °C macht sich seine Anlagerungsfähigkeit bemerkbar.

Zur Verklebung von Metallen, bes. Aluminium, eignen sich z. B. folgende Gemische<sup>34</sup>): 100 g Dianepoxydharz + 35 g Phthalsäureanhydrid + 0,67 g Diphenylguanidin oder 2,6 g Dicyandiamid. Zur Verklebung wird 20 min ohne Druck auf 200 °C erhitzt. Haltbare Klebstoffgemische lassen sich auch unter Anwendung von 100 g Epoxydharz und 10 g Dicyandiamid ohne Säureanhydrid-Zusatz gewinnen<sup>57</sup>). Speziell für eine Kaltverklebung<sup>56</sup>) werden je 100 g Epoxydharz 20–30 g Triäthylentetramin angewandt. Ein Zusatz von 10 g Dicyandiamid verbessert die Eigenschaften. Überhaupt erreicht die Verklebung erst beim Erhitzen während etwa 20 min auf 180 °C maximale Festigkeiten.

### Diphenole

Führt die Anwendung von Carbonsäureanhydriden und Carbonsäuren als Härtungskomponenten von der ursprünglich besonders bevorzugten Eigenschaft der Epoxydharze beim Härten mit geeigneten Katalysatoren unverseifbare Polyäther zu bilden, weg, indem hier als Härtungsprodukte hydrolytisch spaltbare Ester entstehen, so wird diese Eigenschaft bei der Anwendung von Diphenolen<sup>34</sup>) besonders angestrebt. Phenole oder Cyanursäure<sup>34</sup>) treten mit Epoxiden besonders leicht in Reaktion, wenn basische Verbindungen wie eine Spur Natriumphenolat oder auch etwas tert. Basen als Katalysatoren zugegen sind. Die Ausbildung längerkettiger Di-epoxyde bei der Herstellung der Epoxydharze aus Dian und Epichlorhydrin unter Anwendung eines Dian-Überschusses wurde schon besprochen. Man kann nun ähnlich nachträglich Epoxydharze unter Zusatz von Diphenolen aushärten. Äquivalente Mengen Diphenol und Di-epoxyd ergeben in erster Linie linear



aufgebaute Polyadditionsprodukte. Wird weniger Diphenol angewandt und die Temperatur erhöht, so nehmen auch die durch Anlagerung entstehenden Hydroxyl-Gruppen langsam an der Reaktion teil (alkalischer Katalysator vorausgesetzt), und es tritt Vernetzung ein. Das Verhältnis Diphenol:Di-epoxyd bestimmt also die Art des Aufbaues der Polyaddukte. Höherwertige Phenole führen direkt zur Vernetzung. Stets entstehen lediglich über Äther-Gruppen verbundene Härtingsprodukte hervorragender Alkali- und Säurefestigkeit. Die Härtung eines Epoxydharzes vom Molgewicht 451, einem Epoxydäquivalentgewicht von 325, das entspricht etwa 1,39 Epoxyd-Gruppen je 1 Mol, durch ein Diphenol kennzeichnet folgende Literaturangabe<sup>94)</sup>:

57 g „Dian“, 0,055 g Natriumhydroxyd und 325 g Epoxydharz werden 90 min auf 150 °C erhitzt, wobei man ein Reaktionsprodukt mit einem Erweichungspunkt von 74 °C und einem Epoxydäquivalentgewicht von 532 erhält. (In diesem Versuchsansatz wurden auf 1 phenolische Hydroxyl-Gruppe 2 Epoxyd-Gruppen angewandt). Nimmt man 42 g des trifunktionellen Phloroglucins (je Hydroxyl-Gruppe eine Epoxyd-Gruppe) und erhitzt 90 min auf 200 °C, so härtet die Mischung zu einem vollständig unlöslichen Kunststoff aus.

Bei der Vielzahl von technisch zugänglichen Di- und Polyphenolen sind hier zahlreiche Möglichkeiten gegeben<sup>34, 54, 65)</sup>. Hochelastifizierende Diphenole als Härtingskomponenten erhält man durch Phenol-Anlagerung an die m-ständige, ungesättigte längere Alkylseitenkette des Phenol-Derivates aus dem Cashewnußschalenöl<sup>191)</sup>. Saure Verbindungen wie Borfluorid wirken auf die Anlagerung katalytisch. Umgekehrt kann dieses so erhaltene Diphenol auch als Ausgangsbasis zur Herstellung von Di-epoxyden herangezogen werden<sup>110)</sup>. Es bestehen recht zahlreiche Vorschläge ähnlicher Art zur Herstellung elastischer Härtingsprodukte<sup>180)</sup> (Phenol-Anlagerung an Leinöl<sup>64, 91, 153–155, 191)</sup>, Veresterung linearer Addukte mit Fettsäuren<sup>53)</sup>, Dicarbonsäure-Zusatz<sup>39)</sup>).

### Resole, Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze

Wichtig, speziell für Lackzwecke, sind Kombinationen von Epoxydharzen mit Resolen<sup>29, 38, 50, 144)</sup> sowie reaktive Methylol-Gruppen aufweisenden Harnstoff<sup>143, 171)</sup> und besonders Melamin-Formaldehyd-Harzen<sup>40)</sup>. Die unter Anwendung von Resolen<sup>23, 39, 87, 92, 144, 156)</sup> oder Melaminharzen entstehenden Lacke sind höchst widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien. Bei der Härtung spaltet sich natürlich aus den Harnstoffharzen Wasser ab, weshalb derartige Kombinationen nur zur Erzeugung von Schutzschichten brauchbar sind. Um eine gegenseitige Verträglichkeit zwischen den Formaldehyd-Harzen und den Epoxyd-Verbindungen zu erreichen, ist es fast stets notwendig, die Resole oder Melaminharze teilweise zu modifizieren, d. h. ihre Methylol-Gruppen vorher mit Alkoholen zu veräthern<sup>51, 198)</sup>. Die dadurch zurückgedrängte Härtungseigenschaft wird verbessert durch Mitverwendung saurer Katalysatoren wie z. B. saurer Phosphorsäureester oder von Phosphorsäure<sup>38, 143)</sup> sowie Sulfonsäuren<sup>171)</sup>. Alle derartigen Lackkombinationen zeichnen sich durch hervorragende Haftfähigkeit auf dem Untergrund aus<sup>198)</sup>. Zur Erzielung besonders elastischer Lacküberzüge können Epoxydharze angewandt werden, welche vorher teilweise mit Fettsäuren verestert worden sind<sup>53)</sup>, oder Alkyde zugesetzt werden<sup>177, 199)</sup>. Hier spielen also die Epoxydharze eine sonst Alkyd-Verbindungen zukommende elastifizierende Rolle für Melaminharze. Melaminharze werden auch anderen Härtingskomponenten zugesetzt<sup>40)</sup>.

Viele Verfahren zur Umsetzung von Epoxydharzen dürften ihren Ursprung weitestgehend in patentrechtlichen Gründen haben und

für eine praktische Verwendung zu teuer sein. So wurde z. B. vorgeschlagen, Dimethylester ungesättigter Fettsäuren mit Hydroxyl-haltigen Epoxydharzen bei 160–195 °C unter Zusatz von etwas Calciumacetat umzuestern, wobei die Epoxyd-Gruppe nicht angegriffen werden soll<sup>130)</sup>. Die entstehenden ungesättigten Ester können zusammen mit Styrol polymerisiert werden, wobei höhermolekulare Polyepoxyde entstehen.

Als eine Gruppe von Verbindungen, die in Patentschriften oft als Härtingskomponenten genannt werden, ohne daß ihnen aber wahrscheinlich wegen ihrer geringen Reaktionsfähigkeit eine praktische Bedeutung beschieden wäre, müssen Carbonsäure<sup>79)</sup> und Sulfonsäure-amide<sup>152)</sup> genannt werden. Ihre Formaldehyd-Kondensationsprodukte<sup>86)</sup>, welche ebenfalls oft mitbenannt werden, weisen noch geringere Wahrscheinlichkeit für eine Reaktion auf, falls sie nicht reaktionsfähige Methylol-Gruppen enthalten.

Di- oder Polyalkohole wie Glycerin oder Trimethylolpropan sind zwar als Härtingskomponenten ebenfalls vorgeschlagen worden<sup>34, 59)</sup>, doch ist ihre Anlagerungsfähigkeit, die außerdem stark alkalische Katalysatoren erfordert, meist zu gering für eine praktische Verwendbarkeit.

### Katalytische Härtung

Waren im vorangehenden vorherrschend Härtingskomponenten beschrieben, — es wurde nur eine kleine Anzahl und die wichtigsten erwähnt — so fehlt es auch nicht an Möglichkeiten und Vorschlägen zu einer weitestgehend katalytischen Härtung der Epoxydharze. Im Prinzip laufen fast alle derartigen Verfahren darauf hinaus, unter dem Einfluß von Alkaliamid, eines Alkalihydroxyds<sup>165)</sup> oder einer anderen starken Base (tert. Amin)<sup>86)</sup> eine Polyäther-Bildung zu bewirken. Anlagerungsverbindungen von z. B. Dimethylamin an Epoxydharze sind als nicht flüchtige tert. Basen besonders für katalytische Zwecke geeignet<sup>169)</sup>. Aminsalze organischer Säuren wirken nur in der Hitze<sup>138, 170)</sup>. Polyvinylacetat wird als elastifizierender Zusatz für Elektroisolierlacke empfohlen<sup>174)</sup>. Eine Spur Wasser ist, wie verschiedene Untersuchungen am Äthylenoxyd gezeigt haben, stets zur Einleitung für diese sog. „Polymerisation“, die also nur ein Grenzfall der Polyaddition mit einer geringen Menge der angelagerten Verbindung darstellt, notwendig<sup>2)</sup>. Statt Wasser können auch beliebige mit Äthylenoxyd-Gruppen in Reaktion tretende Verbindungen als Starter vorliegen, so z. B. Alkohole, Phenole, Säuren oder prim. und sek. Amine.

Mit Borfluorid können gleichartige Polymerisationen wie mit Alkali ausgelöst werden. Ebenso sind Sulfonsäuren<sup>168)</sup> und Phosphorsäure<sup>37)</sup>, deren Halogenide sowie Ionenaustauscher<sup>101)</sup> als Katalysatoren zur Auslösung einer Polymerisation bekannt. Auch hier tritt leichter Reaktion ein, wenn geringe Mengen von Hydroxyl- oder Carboxyl-Verbindungen zugegen sind. Besonders bei der Anwendung von Borfluorid muß auch mit einer Dimerisation<sup>198)</sup> oder selbst Trimerisation von Epoxyd-Gruppen gerechnet werden. Für diese Reaktion benötigt man keine anlagerungsfähige Verbindungen. Das bei der Dimerisation entstehende 1,4-Dioxan-Derivat führt bei Anwendung von Di-epoxyden zu einer Kettenverlängerung linearer Natur. Über die Konstitution der Trimeren, welche auch leicht aus Epichlorhydrin und etwas Borfluorid entstehen, ist noch nichts bekannt. Da fast alle technischen Epoxydharze Hydroxyl-Gruppen aufweisen, genügt der Zusatz von Härtingskatalysatoren zur Ausbildung von unlöslichen Verbindungen bei Anwendung erhöhter Temperatur (über 150 °C). Bis jetzt wurden aber nach derartigen Verfahren keine Produkte mit sehr günstigen technischen Eigenschaften erhalten. Wahrscheinlich sind die erzielbaren Molekulargewichte zu gering und elastifizierende Zwischenglieder, welche durch Addition anderer Verbindungen entstehen, fehlen.

Säuren wie die Phosphorsäure lassen sich infolge ihres mehrfach funktionellen Charakters, in mehr als äquivalen-

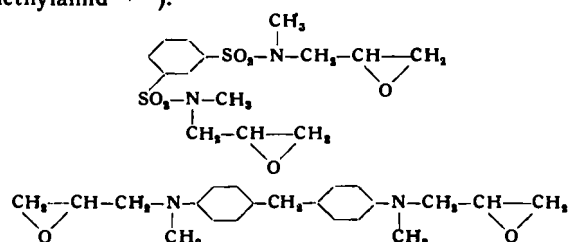


ter Menge eingesetzt, zur Herstellung alkalilöslicher saurer Polyphosphorsäureester verwenden<sup>136</sup>).

Salze mehrwertiger Metalle mit enolisierbaren Verbindungen wie Acetessigester sind in jüngster Zeit als latente Härtungskatalysatoren für Epoxydharze empfohlen worden. Auch Aluminium-, Zink-, Titan- oder Blei-Salze organischer Säuren<sup>111</sup> werden für diesen Zweck genannt, wobei die Härtungstemperaturen über 120 °C betragen. In gleicher Weise sind Aluminiumalkoholate<sup>80</sup>) und Titansäureester<sup>206</sup>) unter Patentschutz gestellt.

### Verschiedene Di- und Polyepoxyde

Die Zahl der Di- und Polyepoxyde, welche zur Härtung vorgeschlagen worden sind, ist sehr groß, wenngleich außer den Di-epoxyden aus Dian bis jetzt fast keiner Verbindung ein größerer praktischer Erfolg beschieden war. Polyepoxyde aus Novolaken<sup>54, 147</sup>), höherwertigen Phenolen<sup>95</sup>), Methylol-phenolen<sup>207, 208</sup>), Resolen<sup>144, 145, 203</sup>) werden beansprucht. Interessant ist der Vorschlag zur Herstellung von Di-epoxyden aus Benzol-disulfonsäure-methylamid<sup>55, 98</sup>).



Cyanursäure soll mit Epichlorhydrin keine Triepoxyde bilden<sup>120</sup>).

Die basischen Di-epoxyde<sup>104, 202</sup>) wie z. B. solche aus 4,4'-Bis-(N-methylamino-phenyl)-methan<sup>104</sup>) scheinen für elektrisch hochwertige Spezialartikel am meisten Aussicht auf praktischen Erfolg zu haben. Aliphatische Di-epoxyde lassen sich leicht härten<sup>62, 63, 66, 92, 162, 189</sup>), ihre Nachteile wurden schon besprochen. Glycid-thioäther scheinen noch nicht sicher dargestellt worden zu sein<sup>73</sup>) (vgl. dagegen<sup>194</sup>)). Glycerinester ungesättigter Fettsäuren können mittels Persäuren in Epoxyde verwandelt werden<sup>83, 97, 139</sup>), doch weisen ihre Härtungsprodukte mechanisch keine Festigkeiten auf (herausragende lange Seitenkette). Derartige Produkte haben aber als Weichmacher und Stabilisatoren für Polyvinylchlorid einiges Interesse<sup>84, 149, 176, 178, 180, 182, 188</sup>). Aus dem Polymerisat abgespaltener Chlorwasserstoff wird chemisch gebunden und so unschädlich gemacht. Zahlreiche Diolefine wurden mittels Hypochlorit<sup>70, 187</sup>) oder Persäuren<sup>123, 159, 163, 164</sup>) epoxidiert (Beispiel: Diallyläther). Es gibt aber weder genügend preiswerte geeignete Diolefine mit endständigen Doppelbindungen noch verläuft die Reaktion ausreichend gut. Viel Arbeitsaufwand wird auch benötigt zur Herstellung von polymerisierbaren Epoxyd-Verbindungen wie z. B. Allylglycid-äther<sup>76, 121</sup>), aus Diallyläther mit Epichlorhydrin und nachfolgendem Ringschluß erhältlich. Eine ähnliche Verbindung läßt sich aus Dian herstellen, indem eine phenolische Hydroxyl-Gruppe mit Allylchlorid und die andere mit Epichlorhydrin veräthert werden<sup>134</sup>). Ihre Polymerisationsfähigkeit ist aber unzureichend. Acrylsäure- und Methacrylsäure-glycidester<sup>133, 137</sup>) polymerisieren zwar gut, sind aber nur schlecht herstellbar. Ihre Verwendung in Co-Polymerisaten mit radikalisch polymerisierenden Komponenten erlaubt am Schluß eine der Vulkanisation entsprechende Vernetzung der Mischpolymerisate durch Polyadditionsreaktionen. Anscheinend verläuft aber die Mischpolymerisation des Methacrylsäure-glycidesters<sup>71, 72, 77, 106</sup>) nicht glatt. Phthalsäureanhydrid läßt sich zuerst

mit Allylalkohol und anschließend mit Glycid verestern<sup>184</sup>), wobei ebenfalls ein polymerisierbarer Glycidester erhältlich ist (s. a. Epoxybuttersäure-allylester<sup>132</sup>)). Ähnlich ist der Vorschlag, Allylhalbesten von Dicarbonsäuren als Alkalisalze mit Epichlorhydrin umzusetzen und die entstehenden ungesättigten Epoxydester durch Polyaddition mit nachfolgender oxydativer Trocknung zu vernetzen<sup>78</sup>) (s. a. <sup>76</sup>)). Bisher sind aber wohl noch keine Co-Polymerisate, welche Epoxyd-Gruppen enthalten, auf dem Markt erschienen. Polyepoxyde ergeben mit Salzen tert. Basen leicht wasserlösliche polyquartäre Salze<sup>121</sup>).

Diese kleine Auswahl an Vorschlägen zur Herstellung von technisch verwertbar erscheinenden Di- und Polyepoxyd-Verbindungen möge wenigstens zeigen, wie weit sich dieses Arbeitsgebiet zur Zeit ausdehnt und welche Möglichkeiten in der Anwendung von Epoxiden liegen.

### Literaturzusammenstellung

- <sup>1</sup>) O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 549, 286 [1941]; diese Ztschr. 59, 257 [1948]; R. Hebermehl, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2, 123 [1948]; W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949]; S. Petersen, ebenda 562, 205 [1949]; O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink u. E. Windemuth, diese Ztschr. 62, 57 [1950]; A. Höchlen, Kunststoffe 40, 3 [1950]; E. Müller, O. Bayer, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, F. Schmidt u. E. Weinbrenner, diese Ztschr. 64, 523 [1952].
- <sup>2</sup>) E. S. Narracott, Brit. Plastics 26, 120, 287 [1953]; W. Hibbert u. St. Z. Perry, Canad. J. Res. 8, 102 [1933].
- <sup>3</sup>) Allylchlorid, Allylalkohol und Epichlorhydrin; Firmenschriften der Shell Chem. Co., USA.
- <sup>4</sup>) DRP. 743563 [1935], Sandoz AG.
- <sup>5</sup>) Amer. P. 2469683 [1945], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley u. L. A. Lundberg; Amer. P. 2479480 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- <sup>6</sup>) Amer. P. 2515142 [1947], American Cyanamid Co., Erf. G. R. Stroh.
- <sup>7</sup>) DBP.-Anm. F 2575 [1950], Farbenfabriken Bayer, Erf. H. Lauth.
- <sup>8</sup>) L. Darmstaedter, Liebigs Ann. Chem. 148, 119 [1868].
- <sup>9</sup>) A. Claus, ebenda 168, 29 [1873].
- <sup>10</sup>) N. S. Drosdow u. O. M. Tschernow, Chem. Zbl. 1936 I, 42 (experimentelle Daten aus dem Referat nicht ersichtlich).
- <sup>11</sup>) Schweiz. P. 178512 [1934], DuPont de Nemours.
- <sup>12</sup>) Amer. P. 1977250 [1933], DuPont de Nemours, Erf. O. Stallmann.
- <sup>13</sup>) Amer. P. 1977251 [1933], DuPont de Nemours, Erf. O. Stallmann.
- <sup>14</sup>) Amer. P. 1977253 [1933], DuPont de Nemours, Erf. O. Stallmann.
- <sup>15</sup>) DRP.-Anm. B 6595 [1941], BASF, Erf. R. Armbruster, A. Hartmann u. H. Löwe.
- <sup>16</sup>) DRP.-Anm. K. 4385 [1942], Kalle u. Co., Erf. J. Voss; DRP.-Anm. K. 4384 [1942], Kalle u. Co., Erf. J. Voss u. W. Neugebauer.
- <sup>17</sup>) DBP. 850811 [1951], Courtaulds Ltd., Erf. A. St. Carpenter u. E. R. Wallsgrove.
- <sup>18</sup>) Schweiz. P. 128227 [1927], I.G.-Farbenindustrie.
- <sup>19</sup>) Amer. P. 1790042 [1927], Winthrop Chem. Soc., Erf. O. Eisleb; Amer. P. 2520093 [1946], Sharples Chem. Inc., Erf. W. D. Gross.
- <sup>20</sup>) DBP.-Anm. F 10412 [1952], Farbenfabriken Bayer, Erf. H. Rinke u. W. Lehmann.
- <sup>21</sup>) DRP. 691970 [1934], I.G.-Farbenindustrie.
- <sup>22</sup>) DRP. 731030 [1939], I.G.-Farbenindustrie, Erf. W. Bock u. W. Tischbein.
- <sup>23</sup>) E. S. Narracott, Brit. Plastics 26, 120, 287 [1953].
- <sup>24</sup>) J. Schrade, Kunststoffe 43 (7) 266 [1953].
- <sup>25</sup>) R. Wheeler, J. Oil Colour Chemist's Assoc. 36, 305 [1953].
- <sup>26</sup>) G. Ott, Schweiz. Ver. Farben Lack, Chemiker u. Techn. 6, 3. Sonderheft, 55-63 [1949].
- <sup>27</sup>) S. z. B. Amer. P. 2324483 [1942], G. F. D'Alelio, Schweiz. Prior. 1938; Amer. P. 2582985 [1950], Devco u. Reynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- <sup>28</sup>) Amer. P. 2444333 [1944], De Trey Frères, Erf. P. Castan, Schweiz. Prior. 1943.
- <sup>29</sup>) Amer. P. 2593411 [1949], Eastman Kodak Co., Erf. J. R. Caldwell.
- <sup>30</sup>) E. G. Werner u. E. Farenhorst, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 438 [1948].
- <sup>31</sup>) Amer. P. 2467171 [1948], Shell Development Co., Erf. E. G. Werner u. E. Farenhorst.
- <sup>32</sup>) DBP. 818864 [1949], Courtaulds Ltd., Erf. A. St. Carpenter u. E. R. Wallsgrove, Engl. Prior. 1948.
- <sup>33</sup>) S. z. B. Firmenprospekt der Shell über Epikote-Harze.
- <sup>34</sup>) Schweiz. P. 251647 [1945], Ciba = DBP.-Anm. p 27918 D [1948], Ciba, Erf. A. Gams, W. Kraus, E. Preiswerk, G. Widmer u. W. Wieland.
- <sup>35</sup>) s. Firmenprospekt der Ciba über Metallkleber „Araldite“.
- <sup>36</sup>) Amer. P. 2494295 [1946], Devco u. Reynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- <sup>37</sup>) Amer. P. 2541027 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. Bradley.
- <sup>38</sup>) R. N. Wheeler, J. Oil Colour Chemist's Assoc. 36, 305 [1953].
- <sup>39</sup>) DBP. 906998 [1949], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Erf. Th. F. Bradley, Amer. Prior. 1948; s. a. Amer. P. 2500449 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. Bradley (identisch); Amer. P. 2324483 [1942], P. Castan.
- <sup>40</sup>) DBP.-Anm. p 46011 D [1949], Ciba, Erf. G. H. Ott, Schweiz. Prior. 1948.
- <sup>41</sup>) E. P. 691543 [1949], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Amer. Prior. 1949.
- <sup>42</sup>) Schweiz. P. 211176 [1938], De Trey Frères = E. P. 518057 [1938]; Amer. P. 2324483 [1942], Schweiz. Prior. 1938, P. Castan.
- <sup>43</sup>) J. W. McNabb u. H. F. Payne, Ind. Engng. Chem. 44, 2394 [1952].
- <sup>44</sup>) R. W. Tess, R. H. Jakob u. Th. F. Bradley, ebenda 46, 385 [1954].

- 48) Amer. P. 2493486 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 49) Amer. P. 2500765 [1947], Devoe u. Raynolds Co., Erf. L. G. Montague; DBP. 870761 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee u. L. G. Montague, Amer. Prior. 1946.
- 50) DBP. 852300 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee, DBP. 870760 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee, Amer. Prior. 1945.
- 51) Firmenschrift der Baker Castor Oil Co., USA, New York.
- 52) Amer. P. 2521911 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 53) DBP. 895833 [1949], Ciba, Erf. G. H. Ott, Schweiz. Prior. 1948; Amer. P. 2458796 [1949], Ciba, Erf. G. H. Ott.
- 54) Firmenprospekt der Shell Co.
- 55) Amer. P. 2456408 [1943], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 56) DBP.-Anm. K 10076 [1951], Koppers Co., Erf. G. F. D'Alelio, Amer. Prior. 1950; DBP.-Anm. K 10077 [1951], Koppers Co., Erf. G. F. D'Alelio.
- 57) DBP. 810814 [1949], Dynamit AG., Troisdorf, Erf. E. Kuhn.
- 58) DBP.-Anm. p 27917 [1948], Ciba, Erf. A. Gams, W. Kraus, E. Preiswerk, G. Widmer u. W. Wieland, Schweiz. Prior. 1946 = 262479.
- 59) Schweiz. P. 262479 [1946], Ciba (Zusatzpatent zu 251647).
- 60) Schweiz. P. 262480 [1946], Ciba.
- 61) Amer. P. 2538072 [1947], Devoe u. Raynolds Co., Erf. J. D. Zech.
- 62) Amer. P. 2581464 [1947], Devoe u. Raynolds Co., Erf. J. D. Zech.
- 63) S. G. Kohen u. H. C. Haas, J. Amer. chem. Soc. 75, 1733 [1953].
- 64) Amer. P. 2510886 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 65) DBP.-Anm. H 9989 [1951], Henkel u. Co., Erf. R. Köhler u. H. Pietsch.
- 66) Amer. P. 2542664 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 67) Amer. P. 2512996 [1947], Devoe u. Raynolds Co., Erf. C. E. Bixler.
- 68) Amer. P. 2548447 [1950], Shell Development Co., Erf. E. Ch. Shokal, W. Creek u. A. C. Mueller.
- 69) Amer. P. 2469684 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- 70) Amer. P. 2528932 [1949], Shell Development u. Co., Erf. Qu. T. Wiles u. H. A. Newey, = DBP. 837908 [1951], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Erf. Qu. T. Wiles u. H. A. Newey.
- 71) Plastics 20, 26, 32 [1955].
- 72) E. P. 672935 [1949], Can. Industries Ltd.
- 73) Amer. P. 2630427 [1951], Röhm u. Haas, Erf. J. C. H. Hwa;
- 74) Amer. P. 2630428 [1951], Röhm u. Haas, Erf. J. C. H. Hwa;
- 75) Amer. P. 2524432 [1945], DuPont de Nemours u. Co., Erf. G. L. Dorough.
- 76) Amer. P. 2630429 [1951], Röhm u. Haas, Erf. J. C. H. Hwa.
- 77) Franz. P. 677431 [1929], Röhm u. Haas.
- 78) L. Smith, Acta chem. Scand. 4, 1375 [1950].
- 79) Amer. P. 2500600 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. Bradley; Schweiz. P. 274530 [1949], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch.
- 80) Amer. P. 2450234 [1943], Shell Development Co., Erf. Th. W. Evans u. E. C. Shokal.
- 81) Amer. P. 2556075 [1948], American Cyanamid Co., Erf. J. G. Erickson.
- 82) Amer. P. 2476922 [1946], Shell Development Co., Erf. E. C. Shokal, L. N. Whitehill u. C. W. Wittenwyler.
- 83) Amer. P. 2568636 [1950], Goodrich Co., Erf. A. B. Japs; Amer. P. 2568635 [1950], Goodrich Co., Erf. J. E. Jansen u. W. L. Beears.
- 84) DBP. 910335 [1951], Chem. Werke Albert, Erf. F. Schlenker u. H. Stark.
- 85) Schweiz. P. 274530 [1949], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch. = Amer. P. 2500600 [1948].
- 86) Amer. P. 2642412 [1951], Shell Development Co., Erf. H. A. Newey u. E. C. Shokal.
- 87) T. W. Findley, D. Swern, G. N. Billen, J. T. Scanlan, J. Amer. chem. Soc. 67, 412 [1945]; D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley u. J. T. Scanlan, ebenda 67, 1786 [1945]; D. Swern, G. N. Billen u. J. T. Scanlan, ebenda 68, 1504 [1946].
- 88) F. P. Greenspan u. R. J. Gall, Ind. Engng. Chem. 45, 2722 [1953], siehe dort ältere Literatur.
- 89) E. C. Dearborn, M. F. Raymond, A. K. Mackenzie u. R. G. Shepherd jr., ebenda 45, 2715 [1953].
- 90) Amer. P. 2575558 [1948], Shell Development Co., Erf. H. A. Newey u. E. C. Shokal; Amer. P. 2553718 [1949], Shell Development Co., Erf. H. A. Newey u. E. C. Shokal.
- 91) Amer. P. 2521912 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 92) Amer. P. 2314039 [1940], Shell Development Co., Erf. Th. W. Evans, K. E. Marple u. E. C. Shokal.
- 93) Amer. P. 2553718 [1949], Shell Development Co., Erf. H. A. Newey u. E. C. Shokal.
- 94) Amer. P. 2558949 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 95) Amer. P. 2592560 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 96) Amer. P. 2589245 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 97) Amer. P. 2615007 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 98) Amer. P. 2615008 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 99) Amer. P. 2150001 [1937], General Aniline Works, Erf. H. Lange = DRP.-Anm. I. 54817 [1936], I.G.-Farbenindustrie, Erf. H. Lange.
- 100) K. Frey, Chimia 8, 1 [1954].
- 101) Firmenschrift der DuPont de Nemours u. Co.; Epoxydierung und Hydroxylierung mit organischen Persäuren.
- 102) Amer. P. 2643244 [1948], Libbey-Owens-Ford Glass Co., Erf. J. K. Simons.
- 103) I. Silver u. H. B. Atkinson, Mod. Plastics 28 Nr. 3, 113 [1950].
- 104) E. S. Narracott, Chem. Rundschau 7, 248 [1954].
- 105) DBP.-Anm. K 10079 [1951], Koppers Co. Inc., Erf. G. F. D'Alelio.
- 106) Eigene unveröffentlichte Versuche.
- 107) R. B. Seymour u. R. H. Steiner, Chem. Engng. 61, Heft 4, 244 [1954].
- 108) Eigene unveröffentlichte Arbeiten mit G. Frank; zum Patent angem. 4. 12. 1954.
- 109) E. P. 675665 [1950], Courtaulds Ltd., Erf. A. St. Carpenter.
- 110) Amer. P. 2524432 [1945], DuPont de Nemours u. Co., Erf. G. L. Dorough.
- 111) T. R. Hopper, Paint, Oil chem. Rev. 117, Nr. 14, S. 15 [1954].
- 112) A. J. Staverman in N. A. De Bruyne u. R. Houwink: „Adhesion and Adhesives“, S. 9, Elsevier Publishing Comp., New York 1951.
- 113) J. Charlton, Mod. Plastics 32, Nr. 1, 155 [1954]; D. W. Elam u. F. C. Hopper, ebenda 32, Nr. 2, 141 [1954].
- 114) Amer. P. 2665266 [1952], Harvel Corp., Erf. D. Wassermann.
- 115) Franz. P. 1069845 [1953], Chem. Werke Albert.
- 116) Firmenprospekte über Polyamidresins der General Mills, Technical Bulletin: Polyamide Resins, 11-1-2 [1954]; Thermosetting Compositions based on Polyamide Resin 100 and Epoxy Resin 11-4-2 [1954]; Thermosetting Compositions based on Polyamide Resin 115 and Epoxy Resin 11-6-2 [1954]; M. M. Renfrew, H. Wittcoff, D. E. Floyd u. D. W. Glaser, Ind. Engng. Chem. 46, 2226 [1954]; J. C. Cowan u. L. B. Falkenburg, Oil and Soap 70, 760 [1954]; Northwestern Club, Paint, Oil chem. Rev. 116, (23) 72 [1953].
- 117) Amer. P. 2450940 [1944], J. C. Cowan, L. B. Falkenburg, H. M. Teeter u. Ph. S. Skell.
- 118) Amer. P. 2663649 [1952], T. F. Washburn Co., Erf. W. B. Winkler.
- 119) Amer. P. 2683131 [1951], General Electric Co., Erf. W. E. Cass.
- 120) Amer. P. 2589245 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee; DBP.-Anm. N 3020 [1950], E. Ch. Chokai u. T. H. F. Bradley.
- 121) J. J. Zonsveld, Farbe u. Lack 60, 431 [1954].
- 122) E. P. 630647 [1947], Ciba; Franz. P. 1067401 [1952], National Research Development Corp., Erf. L. N. Phillips; Franz. P. 1067766 [1952], National Research Development Corp., Erf. L. N. Phillips.
- 123) Österr. P. 178460 [1952], Ciba (Schweiz. Prior. 1951).
- 124) DBP.-Anm. C 6241 [1952], Cassella, Erf. A. M. Paquin.
- 125) Amer. P. 2676166 [1952], DuPont de Nemours u. Co., Erf. V. J. Webers.
- 126) Franz. P. 1086930 [1953], Henkel u. Cie. (Deutsche Prior. 1952).
- 127) Franz. P. 1088704 [1953], Henkel u. Cie. (Deutsche Prior. 1952).
- 128) W. Schäfer u. H. Jahn, Plaste u. Kautschuk 2, 52 [1955].
- 129) DBP.-Anm. C 5596 [1952], Chem. Werke Albert, Erf. F. Schlenker.
- 130) G. C. Dearborn, R. M. Fuessner u. A. F. White, J. Polymer. Sci. 16, 82, 201 [1955].
- 131) Eigene Versuche mit G. Frank im Wiss. Hauptlabor. der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen.
- 132) Amer. P. 2698315 [1952], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 133) Franz. P. 1075563 [1953], General Mills, Erf. M. M. Renfrew u. H. Wittcoff (Amer. Prior. 1952).
- 134) Amer. P. 2698308 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. B. Creclius.
- 135) Epichlorhydrin, Firmenschrift der Shell Chemical Co.
- 136) Amer. P. 2680109 [1947], Columbia Southern Chem. Co., Erf. H. C. Stevens u. F. E. Kung.
- 137) Amer. P. 2687405 [1950], DuPont de Nemours u. Co., Erf. H. S. Rothrock u. W. K. Wilkinson.
- 138) DBP.-Anm. N 2853 [1950], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Erf. E. Ch. Shokal, L. N. Whitehill u. Cl. V. Wittenwyler (Amer. Prior. 1946-47).
- 139) W. Fisch u. W. Hofmann, J. Polymer. Sci. 12, 497 [1954].
- 140) Amer. P. 2692876 [1953], DuPont de Nemours u. Co., Erf. M. E. Cuperly.
- 141) E. P. 721688 [1952], American Cyanamid Co., Erf. W. M. Thomas (Amer. Prior. 1951).
- 142) Amer. P. 2681901 [1951], Shell Development Co., Erf. Qu. T. Wiles u. D. W. Elam.
- 143) R. J. Gall u. F. P. Greenspan, Ind. Engng. Chem. 47, 147 [1955].
- 144) I. Silver u. H. B. Atkinson jr., Mod. Plastics 28, Nr. 3, 113 [1950].
- 145) Franz. P. 1077610 [1953], Ciba, Erf. Aero Res. Ltd., C. A. A. Rayner u. J. B. D. Mackenzie.
- 146) Franz. P. 1075764 [1953], N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Erf. E. C. Shokal u. C. A. May.
- 147) Amer. P. 2686771 [1950], Sherwin-Williams Co., Erf. L. N. Whitehill u. R. S. Taylor.
- 148) Franz. P. 1074043 [1953], British Resin Prod. Ltd., Erf. R. Köhler u. H. Pietsch (Engl. Prior. 1952).
- 149) Franz. P. 1074054 [1953], British Resin Prod. Ltd. (Engl. Prior. 1952).
- 150) J. J. Zonsveld, Oil Col. chem. Assoc. 37, 414 u. 670 [1954].
- 151) DBP.-Anm. K 10080 [1951], Koppers Co., Erf. G. F. D'Alelio; DBP.-Anm. K 10082 [1951], Koppers Co., Erf. G. F. D'Alelio (Amer. Prior. 1950).
- 152) DBP.-Anm. K 10081 [1951], Koppers Co., Erf. G. F. D'Alelio.
- 153) Franz. P. 1070351 [1953], Henkel u. Cie. (Deutsche Prior. 1952).
- 154) J. Charlton, Mod. Plastics 32, Nr. 1, 243 [1954].
- 155) Amer. P. 2569920 [1949], DuPont de Nemours u. Co., Erf. A. C. Buck u. J. F. Conlon.
- 156) Amer. P. 2494295 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 157) Amer. P. 2668807 [1952], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 158) Amer. P. 2668805 [1952], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 159) Amer. P. 2665266 [1952], Harvel Corp., Erf. D. Wassermann.
- 160) Amer. P. 2637715 [1949], Ciba, Erf. G. H. Ott (Schweiz. Prior. 1948).
- 161) Amer. P. 2602075 [1949], Courtaulds Ltd., Erf. A. St. Carpenter, Fr. Reeder u. E. R. Wallsgrove.
- 162) Amer. P. 2558949 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 163) Amer. P. 2543419 [1949], Rohm u. Haas, Erf. W. D. Niederhauser.
- 164) Amer. P. 2528932 [1949], Shell Development Co., Erf. Qu. T. Wiles u. H. A. Newey.
- 165) Amer. P. 2528933 [1949], Shell Development Co., Erf. Qu. T. Wiles.
- 166) Amer. P. 2528359 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee; Amer. P. 2528360 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.

- 163) Amer. P. 2500016 [1948], Canadian Ind. Ltd., Erf. O. C. W. Allenby. (Canad. Prior. 1947).
- 164) Amer. P. 2623023 [1951], Rohm u. Haas, Erf. J. E. Koroly.
- 165) Amer. P. 2444333 [1944], De Trey Frères S. A., Erf. P. Castan (Schweiz. Prior. 1943).
- 166) Amer. P. 2324483 [1942], P. Castan (Schweiz. Prior. 1938).
- 167) Amer. P. 2651589 [1949], Shell Development Co., Erf. E. C. Shokal, H. A. Newey u. Th. F. Bradley.
- 168) Amer. P. 2643243 [1951], Shell Development Co., Erf. H. Dannenberg.
- 169) Amer. P. 2643239 [1951], Shell Development, Erf. E. C. Shokal, W. Greek, H. A. Newey u. Th. F. Bradley.
- 170) Amer. P. 2640037 [1951], Shell Development, Erf. H. L. Parry u. Qu. T. Wiles.
- 171) Amer. P. 2631138 [1951], Shell Development Co., Erf. H. Dannenberg.
- 172) DRP. 676117 [1934] = Amer. P. 2136928 [1935], I.G.-Farbenindustrie, Erf. P. Schlack.
- 173) Amer. P. 2626223 [1951], Westinghouse Electric Co., Erf. F. A. Sattler, J. Swiss u. J. G. Ford.
- 174) Amer. P. 2602785 [1950], Shell Development Co., Erf. Qu. T. Wiles u. D. W. Elam.
- 175) Amer. P. 2596737 [1950], Shell Development Co., Erf. R. W. H. Tess, R. H. Jakob u. Th. F. Bradley.
- 176) Amer. P. 2595619 [1949], Shell Development Co., Erf. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1948).
- 177) Amer. P. 2591539 [1950], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 178) Amer. P. 2590059 [1949], Shell Development Co., Erf. De Loss u. E. Winkler.
- 179) Amer. P. 2586882 [1947], American Cyanamid Co., Erf. G. R. Stroh; Amer. P. 2586770 [1947], American Cyanamid Co., Erf. A. V. Alm.
- 180) Amer. P. 2585506 [1948], Shell Development Co., Erf. E. C. Shokal, De L. E. Winkler u. P. A. Devlin.
- 181) Amer. P. 2575440 [1948], Shell Development Co., Erf. Th. F. Bradley.
- 182) Amer. P. 2564194 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1946).
- 183) Amer. P. 2564195 [1951], Shell Development Co., Erf. W. L. J. de Nie u. H. T. Voorthuis (Holl. Prior. 1946).
- 184) Amer. P. 2559333 [1949], Shell Development Co., Erf. F. M. Abell.
- 185) Amer. P. 2559117 [1950], General Mills, Erf. D. E. Terry u. D. H. Wheeler.
- 186) Amer. P. 2558949 [1945], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 187) Amer. P. 2555500 [1949], Canadian Ind. Ltd., Erf. F. R. Morehouse u. W. J. Hornibrook.
- 188) Amer. P. 2530353 [1949], Dow Chem. Co., Erf. C. B. Havens.
- 189) Amer. P. 2521912 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 190) Amer. P. 2504518 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 191) Amer. P. 2502145 [1946], Devoe u. Raynolds Co., Erf. S. O. Greenlee.
- 192) DBP.-Anm. H 13896 [1952], Henkel u. Cie., Erf. B. Raeke, R. Köhler u. H. Pietsch.
- 193) Amer. P. 2479480 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- 194) Amer. P. 2469692 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. Lundberg u. J. R. Dudley.
- 195) Amer. P. 2469693 [1945], American Cyanamid Co., Erf. L. A. Lundberg.
- 196) Amer. P. 2469684 [1946], American Cyanamid Co., Erf. J. R. Dudley.
- 197) E. P. 438523 [1934], DuPont de Nemours u. Co., Erf. O. Stallmann; (Amer. P. 1977253) = Amer. P. 1977251 [1933], DuPont de Nemours u. Co., Erf. O. Stallmann.
- 198) K. Theile u. P. Colomb, *Chimia* 9, 104 [1955].
- 199) V. Sussman, *Mod. Plastics* 32, Nr. 8, 164, 166, 245 [1955].
- 200) Fr. Zetsche u. Fr. Aeschlimann, *Helv. chim. Acta* 9, 713 [1926].
- 201) G. Frank, *Versuche im Wiss. Hauptlabor. der Farbwerke Bayer AG., Leverkusen*.
- 202) F. Strukov, *Chem. Zbl.* 1935 I, 2806; N. Davis, I. L. Everett u. W. C. I. Ross, *J. chem. Soc. [London]* 1950, 1337; R. F. Horner, ebenda 1950, 3690.
- 203) T. G. Harris, G. I. Frisone u. H. A. Neville, *Mod. Plastics* 31, Nr. 6, 146, 226 [1954].
- 204) Furane Plastics (USA), *Chem. Engng. News* 33, 1470 [1955].
- 205) R. N. Sheeler, *Paint Technology* 19, Nr. 212, 159 [1955].
- 206) Belg. P. 534502 [1954], General Electric Corp. (Amer. Prior. 1953).
- 207) DRP. 576 177 [1930], L. Blumer; *Frdl.* 20, 1761.
- 208) DBP.-Anm. C 4392 [1951], Chem. Werke Albert. Erf. K. Hultsch u. J. Reese.
- 209) W. Fisch u. W. Hofmann, *J. Polymer Sci.* 12, 479 [1954].

Eingeg. am 8. August 1955 [A 681]

## Die Molekel-Struktur der Verbindungen mit kristallin-flüssigen (mesomorphen) Schmelzen

Von Prof. Dr. W. KAST, Köln

An einer Anzahl organischer Verbindungen wird das Auftreten kristallin-flüssiger Schmelzen im Zusammenhang mit ihrer Struktur untersucht. Bauform und Wechselwirkungen der Atomgruppen langkettiger Molekeln, die kristallin-flüssige Phasen bedingen, wird an Cholesterin-Verbindungen, Azo- und Azoxy-Körpern und Benzidin-Derivaten diskutiert. Im Anhang wird kurz auf die mesomorphen Strukturen bei hochpolymeren Stoffen eingegangen.

### I. Einordnung der kristallin-flüssigen Strukturen

Heute sind etwa zweitausend organische Verbindungen bekannt, bei denen sich zwischen den kristallin-festen und den isotrop-flüssigen Zustand mit scharfen Grenzen nach beiden Seiten ein flüssiges Gebiet einschleibt, in dem die Flüssigkeit trübe erscheint und in dünnen Schichten unter dem Polarisationsmikroskop ein eigentümliches kristall-optisches Verhalten zeigt.

Der Botaniker F. Reinitzer<sup>1)</sup>, der diese Erscheinung am Cholesterin-benzoat entdeckte, schickte eine Probe an den Physiker O. Lehmann an der T. H. Karlsruhe. Dieser suchte den Grund der Trübung nicht in einer Zweiphasigkeit der Flüssigkeit, einer Emulsion also, wie später Quincke, Tammann und Nernst in Ablehnung der Lehmannschen Vorstellungen. Er sah — seiner Zeit weit voraus — die Ursache vielmehr im Bau und Kraftfeld, in der „molekularen Gestaltungskraft“ der Molekeln<sup>2)</sup>.

Heute, wo wir wissen, daß in jeder normalen Flüssigkeit eine „Nahordnung“ vorliegt, in der — im Gegensatz zur Fernordnung in den Kristallen — die Lagen der nächsten Nachbarn einer beliebigen herausgegriffenen Molekel durch ihre Form und ihr Kraftfeld bestimmt sind, ist uns die Vorstellung von Ordnungsgebieten in Flüssigkeiten geläufig. Tatsächlich liegen die Molekeln in einer Schmelze praktisch noch ebenso dicht wie im Kristall; nur ist Umfang und Dauer der Ordnung dadurch begrenzt, daß die Energie der Ordnung-zerstörenden Wärmebewegung von derselben Größenordnung ist wie die der Ordnung-schaffenden Wechselwirkung der Molekeln.

Nahordnungen sind ihrer geringen Reichweite wegen nur im Röntgenlicht sichtbar. Bei den hier zur Debatte stehenden Schmelzen aber müssen die Ordnungsgebiete Abmessungen von der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes haben, da sie optische Phänomene hervorrufen. Als solche Ordnungsgebiete im flüssigen Zustand mit Abmessungen von der Größenordnung einiger Mikron haben wir uns die Lehmannschen „flüssigen“ Kristalle vorzustellen.

Schon ehe man sich über diesen Charakter der Flüssigkeitsstruktur klar wurde, gelang R. Schenck<sup>3)</sup> die Widerlegung der Emulsionshypothese auf experimentellem Wege. Durch sorgfältige Bestimmungen der physikalischen Konstanten der beiden flüssigen Phasen und ihrer thermodynamischen Beziehungen konnte er die Auffassung der kristallinen Flüssigkeiten als homogene, optisch-anisotrope flüssige Phasen beweisen.

Die Kontrolle der Reinheit ist sehr empfindlich, weil wegen der kleinen Umwandlungswärmen zwischen dem kristallin-flüssigen und dem amorph-flüssigen Zustand starke Klärpunkts-Depressionen auftreten. Neuere Messungen der Umwandlungswärmen<sup>4)</sup> ergaben für Azoxy-anisol 0,46 und für Azoxy-benzoesäure-äthylester 2,50 kcal/Mol.

<sup>3)</sup> R. Schenck, *Habilitationsschrift Marburg 1897*; Monographie „Kristallinische Flüssigkeiten“ W. Engelmann-Verlag, Leipzig 1905.

<sup>4)</sup> W. Kast u. K. Kreutzer, *Naturwissenschaften* 25, 233 [1937]; K. Kreutzer, *Ann. Physik* (5) 33, 192 [1938]; K. Neumann u. E. Völker, *Z. phys. Chem. Abt. A* 161, 33 [1932].

<sup>1)</sup> F. Reinitzer, *Mh. Chem.* 9, 421 [1888].

<sup>2)</sup> O. Lehmann, *Z. physik. Chem.* 4, 462 [1889]; 5, 427 [1890].