

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Äthoxyharzen in Abhängigkeit von ihren Kombinationspartnern

Von K. THEILE, dipl. Ing., und P. COLOMB, dipl. Chem.

Siegfried Keller & Co., Wallisellen-Zürich

In den letzten Jahren haben sich auf dem Anstrichgebiet vor allem zwei Rohstoffe in den Vordergrund gedrängt, die Gegenstand von Diskussionen und umfangreichen Entwicklungsarbeiten geworden sind.

Es sind dies die Äthoxy- und die Polyurethanharze. Beide Produkte versuchen, sich den Markt des «chemikalienresistenten Anstrichmittels» zu erobern.

Bisher standen dem Lackfabrikanten vor allem Chlorkautschuk und Polyvinylchlorid als chemikalienfeste Bindemittel zur Verfügung. Diese Produkte versagen jedoch in der Hitze, da sie thermoplastisch sind und – abgesehen von der Beständigkeit – schon bei Temperaturen von 80 bis 100°C einen viel zu geringen mechanischen Widerstand bieten. Daneben handelt es sich

demittel mit optimalen Eigenschaften für den jeweiligen Zweck herstellen. Die Vielzahl dieser Kombinationspartner bringt jedoch einige Verwirrung mit sich, so daß sich der aufmerksame Leser von Vorschriften der Kunstharzfirmen unwillkürlich die Frage stellt, wo am vorteilhaftesten die eigenen Entwicklungsarbeiten anzusetzen sind.

In der Folge stehen deshalb eine Reihe von Kombinationen mit Äthoxyharzen zur Diskussion, wobei die Abhängigkeit der Eigenschaften vom Chemismus gezeigt werden soll.

Äthoxyharz entsteht durch Kondensation von Epichlorhydrin mit bis-Phenylpropan und hat etwa folgende Konstitution (Abb. 1):

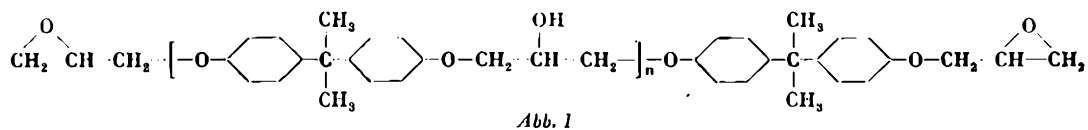


Abb. 1

auch bei diesen Produkten um «physikalisch trocknende» Bindemittel, die nur eine beschränkte Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen.

Die Mehrzahl aller chemischen Fabrikationsprozesse in Färbereien, Waschmittelfabriken und ganz allgemein in chemischen Fabriken spielt sich bei erhöhter Temperatur ab, wobei die «wässrigen Prozesse» meistens durch Kochen – also um 100°C –, die übrigen Prozesse bei oftmals noch höheren Temperaturen ausgeführt werden. Es gibt daher eine Vielzahl – thermisch und chemisch gleichzeitig beanspruchter – Anstrichobjekte, wie Reaktionsgefäße, Lagertanks, Rohrleitungen, Kamine usw. Häufig erfolgt der Korrosionsschutz bzw. chemische Schutz durch Verwendung geeigneter Spezialstähle, Verbleiungen und Metallisierungen aller Art. Daneben beginnt heute auch der Heißauftrag von Polyamid und Polyäthylen den Anstrichmitteln Konkurrenz zu machen.

In dem Maße, wie sich die Anstrichprobleme komplizierter gestalten, werden auch an den Lackchemiker immer größere Anforderungen gestellt. Das gilt besonders für die obengenannten Äthoxy- und Polyurethanharze, mit denen man sozusagen in der Lage ist, «Anstrichmittel nach Maß» herzustellen, wenn man über die erforderlichen Kenntnisse auf dem Gebiet der Hochpolymeren verfügt. Das Anwendungsgebiet erstreckt sich fast ohne Ausnahme über sämtliche Anstrichobjekte überhaupt. Durch die Wahl geeigneter Kombinationspartner läßt sich vom hochelastischen Gummilack bis zum härtesten Metallack, vom «kalt härtenden» bis zum Einbrennindustriellack auf fast allen Untergründen ein Bin-

Bei der technischen Herstellung unterliegen die Werte der Äthoxy- und Hydroxylgruppen im Verhältnis zum Molekulargewicht kleinen Schwankungen. Besonders beim Erhitzen verringert sich der Gehalt an Äthoxygruppen, was neben anderen Reaktionen auf eine Kondensation der Äthylenoxydgruppen unter Bildung von Dioxanringen zurückzuführen ist (Abb. 2).

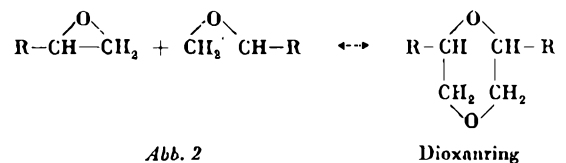


Abb. 2

Verwandte Äthoxyverbindungen mit kleinerem Molekulargewicht sind als Emulgatoren und synthetische Waschmittel bekannt. Es sind dies die Tweenprodukte, die Polyoxyäthylenderivate der Fettsäureester darstellen. Die Äthylenoxydgruppe verleiht den Molekülen Wasserlöslichkeit. Wenn auch im vorliegenden Falle das Äthoxyharz molekül viel zu groß ist, um durch die vereinzelt Äthylenoxydgruppen wasserlöslich zu werden, so besteht immerhin eine gewisse Wasserempfindlichkeit, die sich durch Quellung und Trübung bemerkbar macht. Abgesehen davon stellen auch die Äthylenoxydgruppen hochaktive Gruppen dar, die mit vielen Chemikalien reagieren. Das Epikotemolekül ist deshalb für sich noch kein Filmbildner – die Äthylenoxydgruppen müssen unbedingt vernetzt werden.

Neben den endständigen Äthylenoxydgruppen sind in ziemlich regelmäßigen Abständen Hydroxylgruppen vorhanden. Sie verleihen dem Molekül die Eigenschaft eines linearen Polyalkoholes. Die Hydroxylgruppen sind inaktiv, sie lassen sich verestern, veräthern und mit Isocyanaten umsetzen. Sie tragen ebenfalls zur Hydrophilie des Moleküls bei, jedoch beträgt die Anzahl der freien -OH-Gruppen nur maximal 0,4 Molprozent. Weiterhin wird der hydrophile Charakter dieser vereinzelt Hydroxylgruppen noch geschwächt durch die hydrophoben Penolalkylätherbindungen in Nachbarstellung.

Der phenolische Charakter des Moleküls wird durch die Verätherung der phenolischen -OH-Gruppe aufgehoben. Auch in der Wärme oder am Licht tritt keine erhebliche Verfärbung auf.

Die hohe Polarität des Moleküls ist für die gute Haftfestigkeit verantwortlich. Das gilt insbesondere auch für die Untergründe, die sich mit einer festen Oxydschicht überziehen, wie z. B. Aluminium. Hier besteht eine durch Nebervalenzbindungen verstärkte Haftung infolge Bildung von Wasserstoffbrücken (Abb. 3).

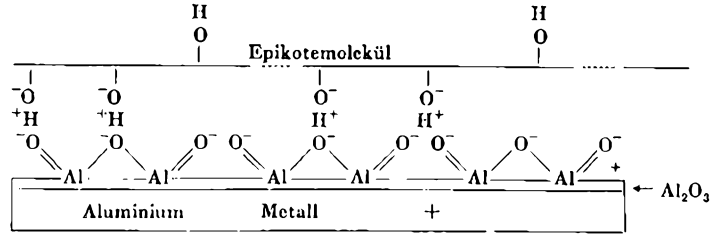
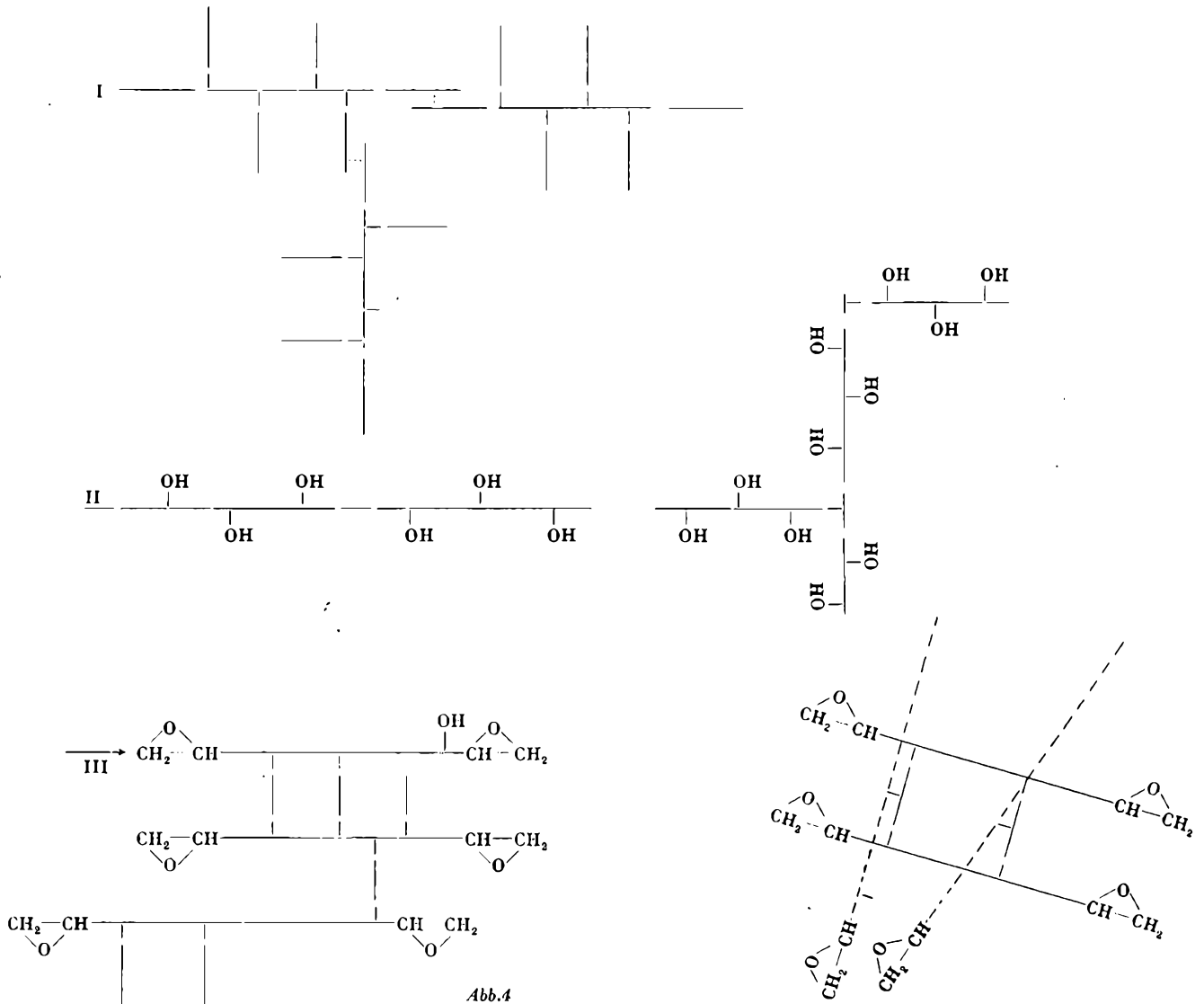


Abb. 3

In dem Maße, wie man durch Vernetzungsreaktionen – z. B. Veresterung mit Fettsäuren – die Polarität des Moleküls abschwächt, sinkt selbstverständlich auch die Haftfestigkeit auf solchen Untergründen.

Die Reaktionen, die zur Herstellung von Anstrichmitteln auf Äthoxyharzbasis führen, werden bestimmt durch die Kombinationspartner einerseits – wobei deren Funktionalität eine ausschlaggebende Rolle spielt – und durch den Reaktionsmechanismus andererseits, der – in Abhängigkeit von der Temperatur – eine Vernetzung der Äthoxygruppen, der Hydroxylgruppen oder beider Gruppen bedingt. So läßt sich einteilen in:



harz. Trotzdem bleibt der Fettsäurecharakter bestimmend, da die quantitative Vernetzung eine erhebliche Alterung voraussetzt und sich durch Addition von Sauerstoff an die Doppelbindungen erneut polare angreifbare Gruppen bilden können. Objekte, die permanent einer bestimmten chemischen Beanspruchung ausgesetzt sind, werden daher durch die Epikoteester nicht ausreichend geschützt.

Mit zunehmendem Gehalt an Fettsäure verändert sich – wie bei den Alkydharzen – die Löslichkeit. Während das unveresterte Äthoxyharz nur in stark polaren Lösungsmitteln (Ketonen usw.) löslich ist, werden die Ester bereits durch polarisierbare (Aromaten) oder sogar unpolare (Aliphaten) Lösungsmittel gelöst. In gleichem Maße sinkt mit dem Verschwinden der Hydroxylgruppen die Haftfestigkeit auf Leichtmetallen. Man läßt deshalb vielfach einige Hydroxylgruppen unvernetzt. Die ungefähren Lösungsmittelmengen kann man sich aus dem Molekülbau ableiten. So erspart man zeitraubende Versuche mit den verschiedensten Lösungsmittelgemischen. Als Beispiel sei das unvernetzte Epikote 1001 mit einem Molgewicht von etwa 1000 gewählt. Es hat einen Äthoxywert von 0,20 Mol und einen Hydroxylwert von 0,32 Äquivalenten/100 g¹. Addiert man beide Werte und setzt für die Lösung von 100 g Epikote 1001 0,52 Mol Butylalkohol zur Tarnung der polaren Gruppen ein – das sind 0,52 mal 74 = 38,5 g – sowie eine Mindestmenge an Toluol zur Umhüllung der aromatischen bis-Phenylolpropankerne, so entsteht eine klare Lösung selbst dann, wenn man mit Toluol beliebig weiterverdünnt. Eine Lösung der Zusammensetzung 100 g Epikote 1001, 38,5 g Butanol und 61,5 g Toluol läßt sich ohne Schwierigkeiten herstellen. Abb. 7 zeigt das Schema der Lösungsvorgänge.

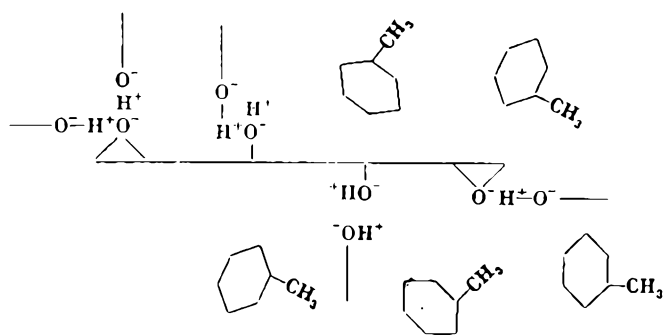


Abb. 7

In gleicher Weise, wie sich bei der Veresterung die Anzahl der Hydroxyl- und Äthoxygruppen verringert, kann auch der Anteil an Butanol verringert werden. Die aliphatischen Fettsäureketten schwächen die Polarität des Moleküls noch zusätzlich, so daß schon bei Ersatz der Äthoxygruppen durch endständige Fettsäurereste Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln erreicht wird, bei Veresterung weiterer Hydroxylgruppen schließlich Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln.

¹ R.N. WHEELER, *Epoxyde Resins*, Oil & Colour Chemists' Association.

Kombination mit Phenolharzen

Die Vernetzung von Äthoxy- mit Phenolharzen erfordert höhere Temperaturen. Eine kalte Mischung ist in einer Komponente beliebig lange haltbar, zeigt aber auch aufgestrichen keinerlei trocknende Eigenschaften. Dagegen zeigt diese Kombination vorzügliche Eigenschaften, wenn bei Temperaturen von 160 bis 180°C etwa 1 Stunde bis 30 Minuten eingebrannt wird.

In bezug auf Chemikalienbeständigkeit steht die Phenolharzkombination an der Spitze des mit Äthoxyharzen bisher Erreichten. Naturgemäß eignet sich nicht jedes Phenolharz, und die Art der Vernetzung ist von der Temperatur und dem Aufbau des Phenolharzes abhängig. Ausschlaggebend sind bei den Phenolharzen folgende aktive Gruppen (Abb. 8):

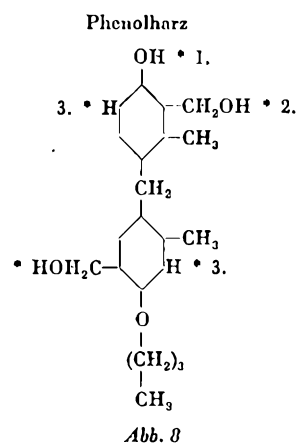
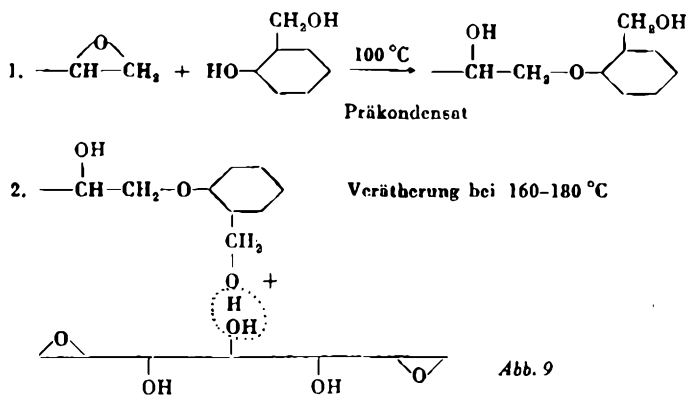


Abb. 8

1. Freie phenolische $-OH$ -Gruppen, deren H durch die Kerndoppelbindungen aktiviert ist. 2. Methylolgruppen. 3. Labile Wasserstoffatome in o - und p -Stellung zur phenolischen $-OH$ -Gruppe (vor allem, wenn diese nicht veräthert ist).

Die freien phenolischen $-OH$ -Gruppen haben durch die Enolform gegenüber den Hydroxylgruppen ein stark gelockertes Wasserstoffatom, welches mit den Äthoxygruppen unter Wasserstoffverschiebung und Phenolätherbildung reagiert. Diese Reaktion erfolgt bereits bei Temperaturen um 100°C. Sie bildet die Grundreaktion der später angeführten Präkondensation. Erst bei höheren Temperaturen (über 160°C) reagieren dann die Methylolgruppen und Kernwasserstoffatome mit Äthoxygruppen oder den freien Hydroxylgruppen des Äthoxyharzmoleküls unter Verätherung usw. (Abb. 9). Sollen besonders elastische Filme hergestellt werden, so darf die Quervernetzung der Methylolgruppen nicht allzuweit getrieben werden, d. h. man muß entweder unvollständig aushärten oder besser ein Phenolharz wählen, das wenig Methylolgruppen hat, bzw. bei dem viele Methylolgruppen veräthert sind². Die Anzahl der freien phenolischen $-OH$ -Gruppen sollte das Äthoxyäquivalent nicht wesentlich überschreiten, da im ausgehärteten Zu-

² *Technical Bulletin* der «Shell Chemical Corporation», Nr. 76, 77, 107, 112, 113, 114, 115, 116.



stand verbleibende phenolische Gruppen die Chemikalienresistenz herabsetzen. Um bei hoher Vernetzung eine gute Elastizität zu erreichen, geht man von den höhermolekularen Verbindungen, wie 1007 und 1009 aus. Zur Vermeidung von Filmstörungen bei der Trocknung ist ein geringfügiger Zusatz von Polyvinylbutyral (1 bis 2%) zweckmäßig. Die Auftragsdicke pro Anstrich darf nicht allzugroß sein, da sich sonst beim Einbrennen Poren bilden. Solche Einbrennlacke zeigen eine gute Haftung selbst auf Messing. Ihre Chemikalien- und Wasserbeständigkeit ist fast allen anderen Äthoxyharzkombinationen überlegen, so daß überall dort, wo die Möglichkeit des Einbrennens gegeben ist und wo der etwas dunklere Farbton keine Rolle spielt, der Phenolharzkombination der Vorzug zu geben ist. Die Ursache der hohen Beständigkeit des vernetzten Moleküls ist darin zu sehen, daß im Idealfall alle Äthoxygruppen und eventuell ein Teil der Hydroxylgruppen veräthert sind. Beide – Äther und Hydroxylgruppen – sind außerordentlich schwer angreifbar, zumal die Molkohäsion als additive Größe mit zunehmender Vernetzung eine zunehmende Verfestigung dieser Gruppen herbeiführt.

Kombination mit Harnstoff- und Melaminharzen

Harnstoff- und Melaminharze geben, wenn sie keine freien Aminogruppen haben, ebenfalls stabile Kombinationen mit Äthoxyharzen ohne trocknende Eigenschaften. In der Hitze reagieren die endständigen Methylolgruppen wie bei den Phenolharzen. Die Einbrennzeiten bzw. Temperaturen sind niedriger als bei den Phenolharzen, die Chemikalien- und Wasserbeständigkeiten nicht ganz so groß. Die Haftfestigkeit ist auf fast allen Untergründen ausgezeichnet³. Das Einsatzgebiet beschränkt sich in der Hauptsache auf helle Lacke und Weißemalen, die mit der Phenolharzkombination nicht herzustellen sind. Gegenüber den Phenolharzen enthält das vernetzte Molekül neben Phenoläther-, Äther- und Hydroxylgruppen noch substituierte Harnstoffmoleküle. Diese sind wahrscheinlich auch der Grund der etwas schlechteren Wasserbeständigkeit. Immerhin ist die Wasserbeständigkeit erheblich besser als bei reinen Harnstoffharzen oder anderen Kombinationen, z. B. mit Alkydharzen.

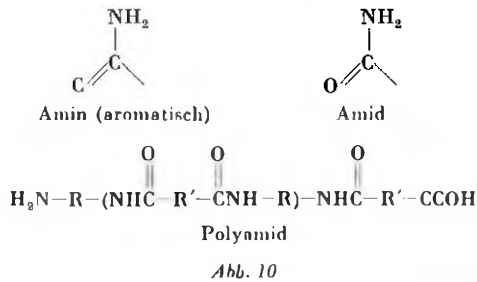
II. Kalthärtende Reaktionen an den Äthoxygruppen

Während die bisher genannten Äthoxyharzkombinationen gute Erfolge gezeigt haben und sich in vieler Beziehung den Markt bereits erobern konnten, herrscht auf dem Gebiet der «kalt härtenden» Äthoxyharzanstriche immer noch einige Unklarheit. Die Schwierigkeiten, die ganz allgemein einer Zweikomponenten-Filmbildung bei normaler Temperatur entgegengetreten, weisen auf den mangelhaften Zustand der «Kalthärtung» hin. Einerseits müssen beide Komponenten außerordentlich aktiv sein, damit sie überhaupt bei normaler Temperatur reagieren können. Im Gegensatz dazu dürfen sie nicht allzu aktiv sein, damit ein möglichst langes *pot life* resultiert. Aktive Gruppen, die überhaupt bei Zimmertemperatur Vernetzungsreaktionen eingehen können, reagieren meistens auch mit anderen Stoffen. So reagieren z. B. die Isocyanatgruppen des Desmodurs energisch mit Wasser unter CO₂-Abspaltung oder unter Bildung von Harnstoff, die Amine unter Addition von Wasser, Säuren usw. Diese unerwünschten Nebenreaktionen können nur dann vermieden werden, wenn die Vernetzung quantitativ verläuft. Tatsächlich kann aber eine vollständige Vernetzung erst nach unendlich langer Zeit oder überhaupt nicht erreicht werden. Mit der zunehmenden Vernetzung nimmt nicht nur die Konzentration der aktiven Gruppen, sondern auch die Bewegungsmöglichkeit der Moleküle ab. Es werden aktive Gruppen so in den Molekülverband eingekapselt, daß sie an der weiteren Reaktion sterisch gehindert sind. Erst durch einen Einbrennprozeß kann infolge Wärmebewegung ein verkapselter Rest an aktiven Gruppen zur Reaktion gebracht werden. An dieser Stelle sei auch auf einen Artikel von HEBERMEHL³ über Polyisocyanatharze verwiesen, in dem er ebenfalls auf die zunehmende Behinderung in der Reaktionsfähigkeit von Isocyanatgruppen aufmerksam macht, deren Vernetzung unterhalb 120°C immer unvollständig sei.

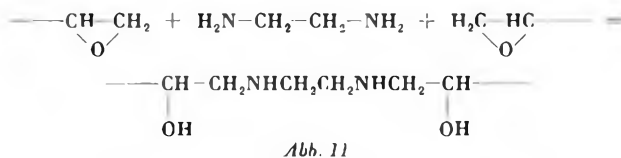
Für die Kalthärtung von Äthoxyharzen sind grundsätzlich alle Verbindungen einzusetzen, die starke Wasserstoffdonatoren sind. Die Reaktion der Äthoxygruppe mit labilem Wasserstoff ist weniger heftig als die der Isocyanatgruppe. So reagieren z. B. Äthoxygruppen im Epikotemolekülverband bei normaler Temperatur nicht mit Wasser, sondern lediglich mit Aminen. Isocyanatgruppen reagieren mit beiden Verbindungen – mit Aminen jedoch so stark, daß das *pot life* höchstens 1 Minute beträgt. Eigene Untersuchungen mit aromatischen Aminen, wie Anilin, *p*-Phenylendiamin und Benzidin, zeigten, daß die Äthoxygruppen des Epikotcharzes mit diesen Verbindungen bei Zimmertemperatur nahezu überhaupt nicht bzw. außerordentlich langsam reagieren, während Isocyanatgruppen mit diesen Verbindungen ebenfalls innerhalb weniger Sekunden Gele bilden. Für die Kalthärtung von Äthoxyharzen scheidet somit die aromatischen Amine aus. Eine gewisse Ähnlichkeit mit

³ Vernetzte Polyurethane auf dem Lackgebiet: R. HEBERMEHL, Bull. Schweiz. Vereinig. Lack- u. Farbenchemiker 1953, Nr. 21.

den aromatischen Aminen haben die Polyamide. Bei der Amidbindung ist ebenfalls eine Doppelbindung am gleichen C-Atom vorhanden. Diese ist nicht an Kohlenstoff sondern an Sauerstoff fixiert, was auf die am Stickstoff befindlichen H-Atome festigend wirkt (Abb. 10). Tat-



sächlich haben Polyamide ein etwas längeres *pot life* als die aliphatischen Diamine^{4,5}. Ob aber für dieses *pot life*, welches bedeutend *kürzer* ist als das aromatischer Amine, eine Vernetzungsreaktion mit den Amidbindungen in der Kälte zugrunde gelegt werden darf, ist fraglich. Vielmehr scheint die träge Reaktion mit aromatischen Aminen darauf hinzuweisen, daß auch von dem Polyamidmolekül bei Zimmertemperatur nur die endständigen Aminogruppen in Reaktion treten. Weitere Vernetzungsreaktionen bedingen Einbrennen der Anstriche. In der Hauptsache wird bis heute Äthyldiamin als Härter eingesetzt und zwar etwa 1 Mol für zwei Äthoxygruppen⁶. Aus dem Chemismus der Härterreaktion (Abb. 11) ist ohne weiteres ersichtlich, daß sich bei solcher Härterung ein weniger chemikalienfestes und wasserempfindlicheres Molekül bilden muß als z. B. bei der Verätherung mit Phenolharzen im Einbrennprozeß.



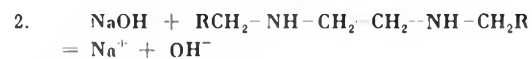
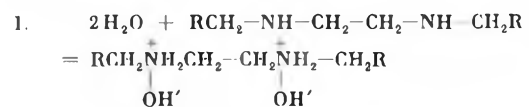
Das gleichmäßig vernetzte Molekül zeigt schon eine Zusammenballung hydrophiler Gruppen – nämlich zwei Hydroxyl- und zwei Aminogruppen, die zudem noch ein labiles Wasserstoffatom tragen. Da aber das Äthyldiamin nicht zwei, sondern vier reaktionsfähige Wasserstoffatome besitzt, können auch ungleichmäßige Vernetzungen auftreten, wobei an einem Ort endständige Aminogruppen verbleiben, dafür aber an anderer Stelle drei oder sogar vier Äthoxyharzmoleküle an ein Äthyldiaminmolekül gebunden sind. Der verminderte Einsatz von Äthyldiamin kann dahingegen zur Folge haben, daß unvernetzte Äthoxygruppen resultieren. Die freien

⁴ Polyamidharz-Epoxyharz-Produkte als Bindemittel für Schutzanstriche: H. WITTCOFF, E. G. FREESE und D. W. GLASER, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 10 (1954) 793.

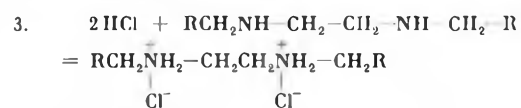
⁵ *Technical Bulletin* 11-4-2 der «General Mills».

⁶ *Curing Agents for Epoxy Resins*, in *Official Digest*, November 1953 und Februar 1954.

und unvollständig gebundenen Aminogruppen sind der Grund für die schlechte Wasserbeständigkeit kalt gehärteter Epikoteanstriche. So trüben sich in kochendem Wasser kalt gehärtete Anstriche, die sieben Tage gealtert sind, innerhalb weniger Minuten infolge Hydratation der Aminogruppen und Quellung. Aber auch unter Zuhilfenahme von Aminen eingebrannte Kombinationen zeigen keine absolute Beständigkeit gegenüber kochendem Wasser. Infolge der größeren Vernetzung ist der Quellungsvorgang lediglich etwas verlangsamt. Die Quellung eines Anstrichfilmes ist aber gleichbedeutend mit der Herabsetzung der mechanischen Widerstandsfähigkeit, der Haftfestigkeit und der Durchlässigkeit von Chemikalien, wenn diese nicht der Quellung entgegenwirken. Letzteres scheint hier der Fall zu sein. Bekanntlich verschiebt ein starker Elektrolyt das Dissoziationsgleichgewicht eines schwachen Elektrolyten gleicher Art dahingehend, daß er dessen Dissoziation durch den Überschuß der betreffenden Ionenart abschwächt oder aufhebt. So ist z. B. Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Natronlauge in wäßriger Lösung nicht stabil. Das Gleichgewicht verschiebt sich von $\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ -Ionen zu undissoziiertem NH_4OH - und NH_3 -Gas. Besteht die Möglichkeit der Verflüchtigung von NH_3 -Gas, so entweicht aller Ammoniak aus der Natronlauge. Diese Dissoziationschwächung tritt ebenfalls auf bei den mit Aminen gehärteten Epikoteanstrichen. Sie haben gegen siedende 10prozentige Natronlauge fast allgemein eine bessere Beständigkeit als gegen siedendes Wasser. Das umgekehrte Bild zeigt sich bei der Beanspruchung durch Säuren. Hier verstärkt sich einerseits die Dissoziation, andererseits addieren die Aminogruppen Protonen und sind zur Salzbildung befähigt, was ebenfalls den Molekülverband ändert. Die Beständigkeit gegen siedende 10prozentige Essigsäure ist deshalb meistens noch etwas geringer als die gegen Wasser. Der formelmäßige Ablauf der Reaktionen ist etwa folgender:



wobei sich das Natrium nicht als Proton an den Stickstoff legen kann. Das Molekül bleibt an dieser Stelle unverändert.



Eine gewisse Verbesserung durch eine regelmäßiger Vernetzung brachte die sogenannte Adduktbildung. Durch einen Überschuß von Äthyldiamin wird ein Epikotemolekül selbst zum Aminträger gemacht. Das Verfahren ähnelt der Vorkondensation von Isocyanaten mit Polyalkoholen, wie z. B. bei Desmodur TH. Solche Addukte sind lagerfähig. Sie müssen in größeren Mengen als Härter zugegeben werden und lassen sich deshalb

auch besser dosieren. Eine grundsätzliche Änderung der Beständigkeiten, die in der Hauptsache von den Stickstoffatomen abhängig sind, ist aber auch hier nicht zu erwarten. Präkondensate mit Phenolharzen bringen insofern einen Vorteil, als ein Teil der Äthoxygruppen veräthert ist und somit der Härteranteil verringert werden kann². Ähnliche Resultate kann man aber auch einfach durch Einsatz höhermolekularer Epikotetypen erreichen, da bei der «Kalthärtung» das einkondensierte Phenolharz praktisch keine weiteren Vernetzungsreaktionen eingeht. Wenn aber letzten Endes doch eingebrannt wird, dann läßt man zweckmäßig die ganze Aminhärtung beiseite, weil in diesem Moment die Beständigkeit auch auf den neutralen und sauren Bereich ausgedehnt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die mit Aminen kalt gehärteten Epikotcanstriche heute noch immer einen nur begrenzten Chemikalienschutz darstellen. Dieser erstreckt sich auf den stark alkalischen Bereich und auf diverse Lösungsmittel. Die Säure- und Wasserbeständigkeit ist nur temporärer Beanspruchung gewachsen, wenngleich sie z. B. gewöhnlichen Alkydharz- oder Öllackanstrichen überlegen ist. Versuche mit anderen Härtungsmitteln sind zurzeit noch nicht abgeschlossen und werden der Gegenstand eines späteren Berichtes sein.

III. Reaktionen mit den Hydroxylgruppen

Diese Gruppe umfaßt speziell die Kalthärtung mit Isocyanaten, wie sie bisher versucht wurde². Die Kombination von Epikotcharzen mit Isocyanaten ergibt Lacke mit guten mechanischen Eigenschaften, aber ungenügender Chemikalienfestigkeit. Die Äthoxygruppen bleiben bei der Kalthärtung unvernetzt, was die schlechte Chemikalienresistenz der bisherigen Versuche teilweise er-

klären mag. Auch ist die Reaktion etwas träger als mit den eigens für die Isocyanatkombination geschaffenen Polyalkoholen (z. B. Desmophenen). Das *pot life* ist entsprechend länger. Nach eigenen Versuchen betrug die Zeit bis zur Gelatinierung bei Zimmertemperatur oft vierzehn Tage und darüber. Danach zu schließen, verbleiben nach einer Wartezeit von sieben Tagen nach dem Anstrichauftrag noch eine große Menge unvernetzter Isocyanatgruppen. Als Ausgangsbasis für die Isocyanatkombination scheinen die hochmolekularen Epikotetypen, die arm an Äthoxygruppen sind, wesentlich geeigneter. Letzten Endes empfiehlt sich aber auch die Vernetzung dieser restlichen Äthoxygruppen durch Veresterung oder Verätherung nach Art der Präkondensate. Grundsätzlich wird man die Härtung durch Infrarot-trocknung oder Einbrennen der Anstriche beschleunigen müssen, wenn gute Chemikalienbeständigkeit erreicht werden soll. Auch diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Ein Überblick wird gegeben über die Kombination von Äthoxyharzen mit Fettsäuren, Phenolharzen, Aminoplasten, Aminen, Polyamiden und Isocyanaten. Die resultierenden Eigenschaften sind abhängig von den Vernetzungsreaktionen, die an den Äthoxy-, Hydroxylgruppen oder an beiden Gruppen stattfinden können. Die besten Beständigkeiten werden mit Phenolharzen in Einbrennlacken erreicht. Die mit Aminen gehärteten Kombinationen weisen noch erhebliche Mängel auf, selbst dann, wenn ebenfalls mit Phenolharzen kombiniert und eingebrannt wird. Eine Erklärung wird gegeben für die gute Laugenbeständigkeit der mit Aminen gehärteten Lacke neben ihrer schlechteren Wasser- und Säurebeständigkeit.